

m-Säure durch Äther-Petroläther, 2. durch Oxydation des Gemisches mit Permanganat, 3. bei weitem am besten, indem man die Indifferenz der *o*-Säure gegen Schwefelammonium benutzt: Das Gemisch von *o*- und *m*-Säure wird mehrere Stunden mit überschüssigem Schwefelammonium erwärmt und nach Entfernen des Schwefels mit Salzsäure die reine *o*-Nitrosäure ausgefällt. Die *p*-Nitrosäure kann man ebenfalls in reine *o*-Nitrosäure überführen, indem man erstere in *o,p*-Dinitrosäure, diese mit Schwefelammonium in *p*-Amino-*o*-nitrosäure und letztere durch Verköchen ihres Diazoniumchlorids mit Alkohol in reine *o*-Nitrophenylglutarsäure umwandelt.

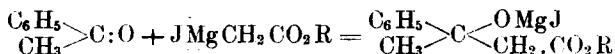
218. G. Schroeter: Über β -Alkyl-zimtsäuren.

(2. Mitteilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. März 1907.)

In meiner ersten Mitteilung¹⁾ zeigte ich, in Gemeinschaft mit Hrn. Friedr. Wülfing²⁾, daß Acetophenon und Jodessigester mit Magnesium in Benzollösung spontan nach der Gleichung:



miteinander reagieren. Bei der Destillation des mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Reaktionsproduktes spaltet sich Wasser ab und beim Verseifen des Destillates, sowie auch beim Verseifen des undestillierten Rohproduktes mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge wurde β -Methylzimtsäure erhalten.

Während α -Alkylzimtsäuren nach der Perkin'schen Synthese leicht darstellbar sind, waren β -Alkylzimtsäuren bis vor kurzem nicht bekannt, da sich die Perkin'sche Synthese auf aromatische Ketone bekanntlich nicht übertragen läßt. Diese Lücke ist nun ausgefüllt. Denn die oben angeführte Synthese vollzieht sich mit der gleichen Leichtigkeit, wenn man das Acetophenon durch *p*-Methylacetophenon, Propiophenon, Butyrophenon, Isovalerophenon, Capronophenon ersetzt; alle diese Ketone reagieren mit Jodessigester und Magnesium in Benzol nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte **37**, 1090 [1904].

²⁾ Über die Synthese β -alkylierter Zimtsäuren und deren Umwandlungsprodukte. Inauguraldissertation, Bonn 1906.

Die primär entstehenden β -Aryl-alkylhydracrylsäuren, $\text{Ar.C(R)(OH).CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$, spalten Wasser ab und gehen in β -Alkylzimsäuren, $\text{Ar.C(R):CH.CO}_2\text{H}$, über, jedoch mit ungleicher Leichtigkeit:

Die Produkte aus Acetophenon und *p*-Methyl-acetophenon geben das Wasser beim Destillieren der Rohester im Vakuum, sowie auch schon bei der alkalischen Verseifung der Rohester zum größten Teil ab, und man erhält bei der Aufarbeitung die Zimsäuren (vergl. auch den experimentellen Teil).

Das Produkt aus Propiophenon dagegen verliert weder bei der Vakuumdestillation noch bei der alkalischen Verseifung Wasser, und man erhält beim Aufarbeiten zunächst die Hydracrylsäure.

Das Produkt aus Butyrophenon hinwiederum spaltet beim Aufarbeiten das Wasser ab; man erhält nur die ungesättigte Säure.

Das Produkt aus Isovalerophenon spaltet das Wasser nur teilweise ab, zum größeren Teil wird die Hydracrylsäure erhalten.

Das Produkt aus Capronophenon liefert eine Säure, welche der Titration zufolge Hydracrylsäure sein könnte, vielleicht aber auch β -Pentylzimsäure mit einem Mol. sehr fest gebundenen Krystallwassers ist; für letzteres spricht der niedrige Schmelzpunkt, wie folgende Zusammenstellung ergibt:

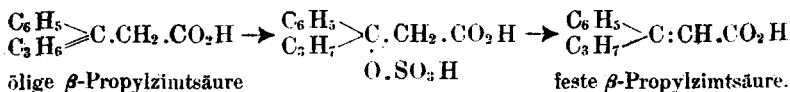
Zimsäuren	Schmp.	Hydracrylsäuren	Schmp.
β -Methyl-	97—98,5°	—	—
β -Äthyl-	95°	β -Phenyläthyl- . .	122—123°
β -Propyl	94°	—	—
β -Isobutyl-	86°	β -Phenylisobutyl- .	128—129°
β -Pentyl- + H ₂ O (?)	79—80,5°	—	—

Die nähere Untersuchung der höheren Homologen, welche noch im Gange ist, wird über diesen letzten Punkt Aufschluß bringen.

Um die beständigen Hydracrylsäuren in die entsprechenden Zimsäuren überzuführen, hat sich bisher als beste Methode ergeben, die Hydracrylsäuren in konzentrierter Schwefelsäure aufzulösen und mit Eis auszufällen; wahrscheinlich bilden sich hierbei Schwefelsäureester $\text{Ar.C(R)(O.SO}_3\text{H).CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$, die in Schwefelsäure und β -Alkylzimsäure zerfallen.

Isomere β -Alkylzimsäuren — der Zimsäure und Allozimsäure vielleicht entsprechend — habe ich mit Sicherheit nur beim Propyl-derivat feststellen können; hier entstehen neben 25 % der festen *n*-Propylzimsäure 75 % einer öligen, nicht erstarrenden Säure von derselben Zusammensetzung, die jedoch durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure zu der festen Säure isomerisiert werden kann. Da die beiden Säuren durch Hitze nicht ineinander umgewandelt werden, ist zu erwägen, ob nicht die ölige mit der festen Säure struk-

turisomer ist und die isomere Umwandlung durch Schwefelsäure unter Zwischenbildung eines Schwefelsäureesters (s. oben) verläuft:

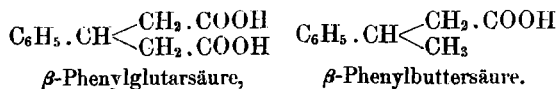


Das Experiment hat hierüber noch nicht entschieden.

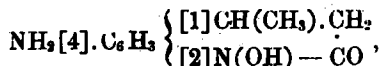
Anlaß zu der Synthese der β -Methylzimtsäure war für uns seinerzeit die Absicht des Aufbaues von β -Phenyl- β -methylglutarsäure, deren Nitrierungsprodukte untersucht werden sollten (vergl. l. c.). Es zeigte sich jedoch, daß die β -Methylzimtsäureester sich nicht wie Zimtsäureester, mit Malonester, Acetessigester oder Cyanessigester vereinigen lassen, stets wurde beim Aufarbeiten der größte Teil der β -Methylzimtsäure wiedergewonnen. Es ist möglich, daß das Additionsvermögen für Malonester etc. sich ebenfalls bei den homologen β -Alkylzimtsäuren periodisch ändert, wie die Bindungsfestigkeit des Wassers (s. oben); ich habe aber die diesbezüglichen Untersuchungen einstweilen zurückgestellt, da ein dringendes Bedürfnis, in den Besitz der β -Phenyl- β -alkylglutarsäuren zu gelangen, zunächst nicht mehr vorlag (vergl. die vorhergehende Mitteilung von H. Meerwein und G. Schroeter).

Auch zeigte das Studium der Nitrierungsprodukte der β -Methylzimtsäure, daß es Schwierigkeiten bietet, zu *o*-Nitroderivaten in dieser Reihe zu gelangen. Die Nitrierung der β -Methylzimtsäure führt nur unter bestimmten Bedingungen bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure zu einem gut charakterisierten Produkt: es entsteht mit ca. 80% Ausbeute *p*-Nitro- β -methylzimtsäure. Nitriert man die Ester der β -Methylzimtsäure, so entstehen neben den krystallinischen Estern der *p*-Nitro- β -methylzimtsäure ölige Produkte, die sich weder in alkalischer, noch in saurer Lösung glatt verseifen lassen, daher wohl kaum kernnitrierte Produkte, sondern komplizierte Einwirkungsprodukte der Salpetersäure auf die β -Methylzimtsäureester darstellen. Bekanntlich geben im Gegensatz hierzu die Zimtsäure- und α -Methylzimtsäureester glatt nebeneinander die *o*- und *p*-Nitroderivate, die sich leicht trennen lassen:

Da wir bei der Nitrierung der β -Phenylglutarsäure zu den drei isomeren kernsubstituierten Nitroderivaten gelangt waren (s. die vorhergehende Mitteilung von H. Meerwein und G. Schroeter), hofften wir bei dem Reduktionsprodukte der β -Methylzimtsäure, der β -Phenylbuttersäure, analoge Verhältnisse zu finden, da diese Säure von der β -Phenylglutarsäure sich nur durch das Fehlen einer Carboxylgruppe unterscheidet:



Aber auch die β -Phenylbuttersäure gibt neben der krystallinischen p -Nitrophenylbuttersäure ölige Produkte, aus denen eine genügend charakterisierte o -Nitrosäure nicht zu isolieren war. Jedoch konnte durch weiteres Nitrieren der p -Nitrophenylbuttersäure eine wohl charakterisierte o,p -Dinitrosäure erhalten werden. Diese Dinitrophenylbuttersäure liefert durch Reduktion mit Schwefelammonium ein Produkt, das zugleich Base und schwache Säure ist, und das wahrscheinlich als das Lactam der p -Amino- o -hydroxylamino-phenylbuttersäure:



zu betrachten ist (vergl. den experimentellen Teil).

Daß bei der Reduktion von aromatischem Schwefelammonium leicht Hydroxylaminosäuren, haben erwein und ich (Inauguraldissertation S. 16, Bonn 1903; diese Berichte **36**, 2675 [1903]) Dinitrophenylglutarsäure gezeigt, welche uns p -Hydroxylamino- o -nitrophenylglutarsäure ergab. Seither haben Goldschmidt¹⁾ bei Nitrobenzoesäuren und Nitrobenzolsulfonsäuren, Cohen und Mc Candlish²⁾, sowie Brand³⁾ bei verschiedenen Polynitrokörpern ähnliche Beobachtungen gemacht.

Zum Schluß weise ich auf einige Arbeiten anderer Fachgenossen hin, die seit meiner ersten Publikation über den vorliegenden Gegenstand erschienen sind und sich mit den hier niedergelegten Resultaten in einigen Punkten berühren.

Tiffeneau⁴⁾ hat die Synthese der β -Methylzimtsäure aus Acetophenon, Jodessigester und Magnesium ebenfalls beschrieben; seine Angaben decken sich im wesentlichen mit denen von Wülfing und mir (vergl. übrigens den experimentellen Teil).

Henrich und Wirth⁵⁾ haben das Anilid der β -Methylzimtsäure durch Umlagerung von Dypnonoxim erhalten.

Kohler⁶⁾ hat die β -Phenylbuttersäure, welche wir aus der β -Methylzimtsäure mit Natriumamalgame erhalten, aus dem Additionsprodukt von Benzalmalonester und Methylmagnesiumjodid durch Abbau ebenfalls dargestellt.

¹⁾ Ber. d. V. Intern. Kongress. f. Angew. Chemie **1903**, Bd. IV, S. 588.

²⁾ Journ. Chem. Soc. **87**, 1257 [1905].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **74**, 452 [1906]. Brand stellt hier die Literatur zusammen, erwähnt jedoch nicht unsere Arbeit, die wie gesagt, früher publiziert ist als die anderen, nicht. Wir machen demgegenüber unsere Priorität geltend.

⁴⁾ Compt. rend. **138**, 356 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte **37**, 731 [1904].

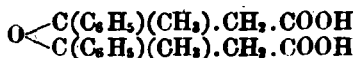
⁶⁾ Amer. Chem. Journ. **34**, 147 [1905].

Experimenteller Teil.

I. β -Methylzimtsäure und ihre Derivate.

(bearbeitet in Gemeinschaft mit Friedr. Wülfing).

Die in unserer ersten Mitteilung gegebene Vorschrift zur Darstellung der β -Methylzimtsäure haben wir auch bei neueren Versuchen nicht wesentlich verbessern können. Zweimal trat aus unbekanntem Gründen bei der Destillation des Rohesters $C_6H_5.C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2C_2H_5$ keine oder nur unvollkommene Wasserabspaltung ein, und die beim Verseifen entstehende Säure blieb dann ölig. Als eine Portion dieser öligen Säure eine Zeit lang erhitzt worden war, erstarrte das Produkt beim Stehen teilweise und lieferte aus Petroläther Krystalle vom Schmp. 62° , deren Analyse zu der Formel



führte.

0.2010 g Sbst. brauchten 0.0650 g KOH. — 0.1400 g Sbst.: 0.0825 g H_2O , 0.3525 g CO_2 .

$C_{20}H_{22}O_5$. Ber. KOH 32.75, H 6.22, C 68.18.

Gef. > 32.33, > 6.55, > 68.64.

Da diese Säure jedoch Brom und Permanganat entfärbte wie die β -Methylzimtsäure, ist sie vielleicht als eine Molekularverbindung von 1 Mol β -Phenylmethylhydracrylsäure und 1 Mol β -Methylzimtsäure aufzufassen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure mit gelber Farbe unter Wärmeentwicklung, und aus der Lösung wird durch Eis β -Methylzimtsäure gefällt.

Bei allen anderen Versuchen aber spaltete sich während der Vakuumdestillation des Rohesters glatt Wasser ab: je 100 g Acetophenon entsprechen 110—120 g Destillat, welches mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge verseift, durch Ausäthern der alkalischen Lösung von neutralen Produkten befreit, 50—60 g reine β -Methylzimtsäure. Schmp. 97 — 98.5° , liefert. Der Ätherextrakt enthält eine beträchtliche Menge neutrales Öl, das unter 20 mm Druck fraktioniert bei 60 — 85° β -Methylstyrol, sodann Acetophenon und schließlich bei 125 — 170° ein gelbes Öl gab, das noch nicht näher untersucht wurde. Das Acetophenon entsteht wahrscheinlich erst durch eine Spaltungsreaktion bei der Destillation. Verseift man den Rohester, ohne ihn vorher zu destillieren, so bleibt die resultierende Säure ölig, setzt jedoch nach einiger Zeit erhebliche Mengen β -Methylzimtsäure ab; bessere Ausbeuten erzielt man anscheinend auf diesem Wege nicht.

β -Methylzimtsäure-methylester, $C_6H_5.C(CH_3):CH.CO_2CH_3$, Schmp. 28° , Sdp. 152° bei 26 mm Druck, β -Methylzimtsäure-äthylester, Sdp. 162 — 163° bei 27 mm Druck, entstehen quantitativ beim Esterifizieren

der β -Methylzimtsäure mit 5-prozentiger methyl- und äthylalkoholischer Salzsäure.

Die β -Methylzimtsäure addiert in Schwefelkohlenstofflösung am Licht 1 Mol. Brom; das β -Methylzimtsäure-dibromid, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(Br) \cdot CHBr \cdot COOH$, Schmp. 128° unter Zersetzung, scheidet sich aus; es spaltet schon beim Versuch zur Titration mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge HBr und CO_2 ab, auch beim Stehen im trocknen Zustande erleidet es allmählich Zersetzung. Der β -Methylzimtsäure-methylester liefert ein Dibromid $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(Br) \cdot CHBr \cdot CO_2CH_3$, das aus Petroläther große prismatische Krystalle vom Schmp. $78-79^\circ$ bildet.

0.4670 g Sbst.: 0.5230 g $AgBr$.

$C_{11}H_{13}O_2Br_2$. Ber. Br 47.60. Gef. Br 47.66.

Das Äthylester-dibromid ist ein zähflüssiges Öl.

Aus den Dibromiden der Säure oder ihrer Ester ein Bromlacton zu gewinnen, dessen Bildung auf die Formel $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \leftarrow CH_2 \\ \leftarrow CH_2 \end{matrix} \cdot CO_2H$ der β -Methylzimtsäure schließen lassen würde, ist nicht gelungen; diese Formel ist daher wahrscheinlich zu verwerfen.

Durch rauchende Salpetersäure wird die β -Methylzimtsäure schon in der Kälte, durch 65-prozentige Salpetersäure beim gelinden Erwärmen zersetzt. Um die Säure zu nitrieren, verfahren wir folgendermaßen:

p-Nitro- β -methylzimtsäure, $NO_2[4] \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$.

10 g fein gepulverte β -Methylzimtsäure wurden portionenweise in ein Gemisch von 100 g Salpetersäure (D. 1.4) und 70 g konzentrierter Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen. Zum Schluß scheidet sich Nitrosäure aus. Das Ganze wird auf Eis gegossen, abgesogen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die so gewonnene Nitro- β -methylzimtsäure bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. $168-169^\circ$.

0.2060 g Sbst.: 0.4370 g CO_2 , 0.0815 g H_2O . — 0.2725 g Sbst.: 15.9 ccm N (19° , 735 mm).

$C_{10}H_7NO_4$. Ber. C 57.97, H 4.35, N 6.76.

Gef. » 57.86, » 4.39, » 6.65.

Die Ausbeute beträgt 80% der Theorie. Sie ist *p*-Nitrosäure, da sie durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Rohr auf 160° *p*-Nitro-benzoessäure, Schmp. 239° , liefert. Aus den Mutterlaugen der *p*-Nitrosäure eine andere Nitrosäure zu isolieren, gelang nicht.

Nitriert man den β -Methylzimtsäureäthylester mit absoluter Salpetersäure (D. 1.51), so entsteht ein öliges Produkt, aus dem sich mittels Alkohol der krystallinische Ester der *p*-Nitro- β -methylzimtsäure, $NO_2[4] \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, Schmp. 74° , abscheiden läßt. Der ölig bleibende Rest gab beim Verseifen mit

Alkalien sowohl als mit Säuren schmierige, in Soda nur teilweise lösliche Produkte, mit denen nicht viel anzufangen war. Die gleiche Erfahrung machten wir beim Nitrieren des Methylesters, wobei *p*-Nitro- β -methylzimtsäure-methylester, Schmp. 121—122°, erhalten wurde.

Die Versuche, in die *p*-Nitro- β -methylzimtsäure eine zweite Nitrogruppe einzuführen, führten nicht zum Ziel; bei niederer Temperatur war keine Einwirkung zu erzielen, bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die *p*-Nitromethylzimtsäure durch Schwefelammonium zu *p*-Amino- β -methylzimtsäure reduziert. Die Reduktion verläuft glatt; die Aminosäure schmilzt, aus Benzol umkrystallisiert, bei 124—125° unter Zersetzung, indem sie Kohlensäure abspaltet.

0.2085 g Sbst.: 0.5070 g CO₂, 0.1175 g H₂O. — 0.2875 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 753 mm).

C₁₀H₁₁O₂N. Ber. C 67.79, H 6.22, N 7.91.
Gef. » 67.96, » 6.22, » 7.88.

β -Phenyl-buttersäure, C₆H₅.CH(CH₃).CH₂.CO₂H.

Tiffeneau (l. c.) gibt an, diese Säure aus β -Methylzimtsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhalten zu haben; wir können dies Verfahren nicht empfehlen, da ein Teil der Säure dabei Kohlensäure abspaltet. Mit einer Ausbeute von 98% erhielten wir die β -Phenylbuttersäure durch Reduktion der β -Methylzimtsäure in alkoholisch-wässriger Lösung mittels 3-prozentigem Natriumamalgam: 50 g β -Methylzimtsäure werden in 400 ccm 50-prozentigem Alkohol gelöst, mit dem 6-fachen der theoretischen Menge Amalgam versetzt und 3 Tage unter zeitweiligem Umschütteln am Zimmerheizkörper stehen gelassen. Die β -Phenylbuttersäure, C₆H₅.CH(CH₃).CH₂.COOH destilliert unter 14 mm Druck bei 168—169° und erstarrt zu großen Krystallen, die, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 39—40° schmelzen. Kohler (l. c.) gibt den Schmp. 47° an.

0.1960 g Sbst.: 0.5260 g CO₂, 0.1290 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.17, H 7.31.
Gef. » 73.19, » 7.31.

β -Phenylbuttersäure-methylester siedet unter 22 mm Druck bei 133—134°.

Nitrierung der β -Phenylbuttersäure.

10 g Säure wurden in ein Gemisch von 20 g gewöhnlicher und 10 g rauchender Salpetersäure unter gelindem Erwärmen eingetragen und kurze Zeit digeriert; die Temperatur soll zwischen 40—50° gehalten werden. Dann

wird mit Eis gefällt, abgesogen und aus Alkohol umkrystallisiert: man erhält so 5 g einer Nitrosäure vom Schmp. 164°.

0.1565 g Sbst. brauchten 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH. — 0.3480 g Sbst.: 20.4 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{10}H_{11}NO_1$. Ber. KOH 26.79, N 6.69.

Gef. » 26.80, » 6.69.

Diese Säure ist *p*-Nitro- β -phenylbuttersäure, $NO_2[4].C_6H_4.CH(CH_3).CH_2.COOH$, denn sie gibt durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure im Rohr bei 160° *p*-Nitro-benzoessäure, Schmp. 239°.

Der Methylester der *p*-Nitrophenylbuttersäure schmilzt bei 63—64°.

Die alkoholische Mutterlauge von der *p*-Nitrosäure enthält eine zweite, schwer krystallisierbare Nitrosäure, aus deren Salzlösungen mit Kupfersulfat das grüne Kupfersalz einer Nitrophenyl-buttersäure gefällt wurde. Die Reduktion dieser Säure mit Zinnchlorür oder Schwefelammonium, die uns zu einem Lactam, dem γ -Methylhydrocarboätyril, führen sollte, falls eine *o*-Nitrosäure vorlag, lieferte nur harzige Produkte.

Dagegen ließ sich die *p*-Nitrophenylbuttersäure mit Schwefelammonium glatt zu *p*-Amino- β -phenylbuttersäure, $NH_2[4].C_6H_4.CH(CH_3).CH_2.COOH$ reduzieren, die, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bei 176° schmilzt.

0.1720 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. N 7.77. Gef. N 7.64.

o, p-Dinitro- β -phenylbuttersäure,
 $(NO_2)_2[4.2].C_6H_3.CH(CH_3).CH_2.COOH$.

10 g *p*-Nitrophenylbuttersäure werden in 100 g rauchender Salpetersäure gelöst, allmählich mit 75 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit auf 60° erwärmt; dann wird das Produkt auf Eis gegossen, abgesogen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Dinitrophenylbuttersäure bildet glänzende, gelbliche Krystalle vom Schmp. 139—140°.

0.1445 g Sbst. brauchten 5.74 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH. — 0.2700 g Sbst.: 26.40 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{10}H_{10}O_6N_2$. Ber. KOH 22.05, N 11.02.

Gef. » 22.55, » 11.03.

Der Methylester der *o, p*-Dinitrophenylbuttersäure schmilzt bei 61°. Daß die Säure die zweite Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Seitenkette enthält, beruht zunächst nur auf Analogieschluß, da eine Oxydation zu *o, p*-Dinitrobenzoessäure nicht gelang.

In der Erwartung, daß wie bei der *o, p*-Dinitrophenylglutarsäure (vergl. diese Berichte 35, 2077 [1902]) Schwefelammonium nur die *p*-Nitrogruppe, Zinn-

chlorür die *o*-Nitrogruppe reduzieren werde, stellten wir die entsprechenden Versuche an. Das Resultat war aber nicht das erwartete. Durch Zinnchlorür wird die Dinitrophenylbuttersäure nur teilweise angegriffen und in harzige Produkte verwandelt. Bei der Reduktion mit Schwefelammonium erhielten wir dagegen eine krystallinische Substanz:

10 g Dinitrosäure wurden in konzentriertem Ammoniak gelöst und 3 Stunden bei 55—60° mit Schwefelwasserstoff behandelt. Beim Einengen der Flüssigkeit scheidet sich Schwefel aus; das klare Filtrat gibt beim Versetzen mit Essigsäure zunächst etwas harziges Öl, das entfernt wurde, nach längerem Stehen aber scheiden sich Krystalle aus, die, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bei 177° schmelzen; Ausbeute 3 g.

0.1760 g Sbst.: 0.4030 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.2070 g Sbst.: 26.2 ccm N (17.5°, 752 mm).

C₁₀H₁₂N₂O₃. Ber. C 62.50, H 6.25, N 14.59.

Gef. » 62.44, » 6.25, » 14.49.

Die Substanz löst sich sowohl in Säuren wie in Natronlauge; die Titration mit $\frac{2}{10}$ -Natronlauge und Phenolphthalein ergab jedoch einen weit geringeren Verbrauch an Lauge als einem Äquivalent entspricht, die sauren Eigenschaften sind also nur schwach ausgeprägt.

Den vorläufig besten Ausdruck für diese Eigenschaften sehen wir in der Formel eines *p*-Amino-*o*-hydroxylamino- β -phenylbuttersäurelactams, NH₂[4].C₆H₄ $\left\{ \begin{array}{l} [1]CH(CH_3).CH_2 \\ [2]N(OH)—CO \end{array} \right.$. Bei der Reduktion der Dinitrophenylbuttersäure mit Schwefelammonium ist also nicht nur, wie bei der Dinitrophenylglutarsäure, die *p*-Nitrogruppe zur Aminogruppe, sondern auch die *o*-Nitrogruppe zur Hydroxylaminogruppe reduziert worden (vergl. Einleitung), worauf zwischen letzterer Gruppe und der Carboxylgruppe Lactambildung eingetreten ist. Die sauren Eigenschaften der Substanz schreiben wir der Gruppe C₆H₄.N(OH).CO zu, da auch Formyl- und Acet- β -phenylhydroxylamin, C₆H₅.N(OH).CO.R, Säuren sind (Bamberger, diese Berichte 34, 732, 1884 [1902]).

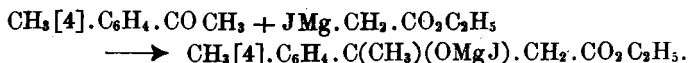
II Homologe β -Alkyl-zimtsäuren.

Von diesen Körpern wurden die *p*, β -Dimethylzimtsäure und die β -Äthylzimtsäure nebst der entsprechenden Hydroxylsäure ebenfalls in Gemeinschaft mit Friedr. Wülfing (s. Inauguraldissertation), die anderen Homologen zum Teil in Gemeinschaft mit cand. chem. Carl Otto Leverkus und cand. chem. Hans Kessler bearbeitet.

p, β -Dimethyl-zimtsäure, CH₃[4].C₆H₄.C(CH₃):CH.CO₂H.

65 g *p*-Tolylmethylketon, 100 g Jodessigester, 11 g Magnesium, 250 g Benzol wurden wie bei der Darstellung der β -Methylzimtsäure

vereinigt; die Reaktion verläuft wie dort spontan, nachdem sie durch gelindes Erwärmen eingeleitet ist:



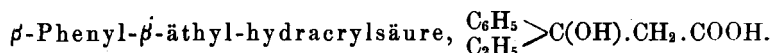
Auch die Aufarbeitung ist analog: destilliert man den rohen Oxyssäureester unter vermindertem Druck, so spaltet sich Wasser ab, und man erhält beim Verseifen, neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen usw., ca. 40 g *p,β*-Dimethyl-zimtsäure, die, aus Schwefelkohlenstoff oder Ligroin umkrystallisiert, bei 135° schmilzt (Tiffeneau l. c. gibt 136° an). In Krystallform (spitzwinklige rhombische Prismen) und den Löslichkeitsverhältnissen ist die neue Säure der *β*-Methylzimtsäure ähnlich.

0.1775 g Subst.: 0.4870 g CO₂, 0.1080 g H₂O.

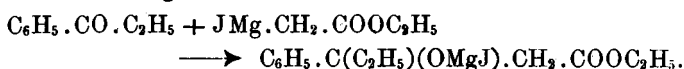
C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.00, H 6.82.

Gef. » 74.82, » 6.76.

Der Methylester der *p,β*-Dimethylzimtsäure schmilzt, aus Äther-Petroläther umkrystallisiert; bei 46°. Die Versuche zur Nitrierung der *p,β*-Dimethylzimtsäure führten nur zu schmierigen Produkten: die *p*-Stellung zur Seitenkette ist durch Methyl besetzt, und die Nitrierung in *o*-Stellung vollzieht sich, wie schon bei der *β*-Methylzimtsäure gezeigt wurde, nicht in normaler Weise.



45 g Propiophenon, 72 g Jodessigester, 8 g Magnesium, 200 g Benzol werden vereinigt; die Reaktion verläuft in normaler Weise nach der Gleichung:



Das mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzte Produkt wurde nach Verdunsten der getrockneten Benzollösung zum Teil (30 g) unter 15 mm Druck destilliert und ging dabei ohne Wasserabspaltung größtenteils bei 147—157° über. Dieses Destillat sowohl wie der undestillierte Teil des Rohesters (30 g) gaben beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Fällen mit Salzsäure in guter Ausbeute eine Säure, die, aus verdünntem Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 122—123° bildete. Die Analysen dieser konstant schmelzenden Substanz führten aber zu Zahlen, die weder auf *β*-Äthylzimtsäure noch auf *β*-Phenyläthylhydracrylsäure gut stimmten. Weiter ergab sich, daß die Säure Chlor enthielt, welches durch das Ausfällen der Verseifungslauge mit verdünnter Salzsäure in die Substanz hineingekommen sein mußte.

Das stellte sich bei erneuter Synthese als richtig heraus. Fällt man nämlich die Verseifungslauge mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, so ist die entstehende Säure chlorfrei, obschon sie der mit Salzsäure ausgefällten sonst in allen Stücken gleicht; es ist dann reine β -Phenyl- β -äthylhydracrylsäure:

0.4610 g Sbst.: brauchten 13.3 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH. — 0.1960 g Sbst.: 0.4875 g CO_2 , 0.1285 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. KOH 28.87, C 68.04, H 7.22.

Gef. » 28.86, » 67.80, » 7.29.

Löst man die reine Säure in Natronlauge und fällt mit Salzsäure, so ist die Substanz, obgleich sie ihren Schmelzpunkt nicht wesentlich geändert hat, wieder chlorhaltig. Die Chlorbestimmung einer Probe ergab einen Gehalt von 3.54 % Chlor; wenn man die chlorhaltige Säure in konzentrierter Schwefelsäure löst, spaltet sie Salzsäure ab. Dies Verhalten ist wohl nur so zu erklären, daß die alkoholische Hydroxylgruppe der Phenyläthylhydracrylsäure schon durch wäßrige Salzsäure zum Teil durch Chlor ersetzt wird. Trotzdem war eine glatte Veresterung des Hydroxyls mittels Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid oder Phenylcyanat bei dahin abzielenden Versuchen nicht ausführbar. Unter vermindertem Druck (15 mm) ist die Hydroxysäure bei 140—170° zum Teil unzersetzt destillierbar. Eine glatte Wasserabspaltung wurde schließlich durch Lösen der Hydroxysäure in konzentrierter Schwefelsäure erzielt.

β -Äthyl-zimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

10 g β -Phenyl- β -äthylhydracrylsäure wurden in 30 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen; unter Wärmeentwicklung entstand eine gelbbraune Lösung, welche nach einigem Stehen beim Verdünnen mit Eis die β -Äthylzimtsäure ausschied. Die Rohsäure wird in Alkohol gelöst und durch Zutropfen von Wasser krystallinisch ausgeschieden. Sie bildet nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther glasglänzende rhombische Tafeln vom Schmp. 95° und siedet unter 15 mm Druck bei 172°.

0.1725 g Sbst.: 0.4770 g CO_2 , 0.1185 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 75.00, H 7.95.

Gef. » 74.89, » 7.94.

Löst man die Säure in der Wärme in überschüssiger ca. 10 prozentiger Natronlauge, so krystallisiert beim Abkühlen das Natriumsalz der Säure aus, das, zur Reinigung aus Aceton umkrystallisiert, glänzende Blättchen bildet:

0.2550 g Sbst.: 0.0945 g SO_4Na_2 .

Ber. und gef. Na 12.

Die Salzlösungen geben mit Silbernitrat das Silbersalz als weißen Niederschlag; auch die Hydroxysäure liefert ein weißes unlösliches Silbersalz.

Aus den Mutterlaugen der Äthylzimtsäure wurde ein Anteil gewonnen, der lange ölig blieb, schließlich aber doch zu der bei 95° schmelzenden

Athylzimsäure erstarrte: sichere Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer isomeren Säure wurden nicht gefunden.

Die Veresterung der β -Äthylzimsäure darf man nicht mit alkoholischer Salzsäure vornehmen, da man alsdann wieder ein chlorhaltiges Produkt erhält: mit methylalkoholischer Schwefelsäure erhielten wir dagegen den reinen Methylester der β -Äthylzimsäure als Öl, das unter 22 mm Druck bei 148° siedet:

0.1895 g Sbst.: 0.5255 g CO₂, 0.1270 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.79, H 7.37.

Gef. » 75.62, » 7.55.

Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung vereinigt sich die β -Äthylzimsäure zu einem leicht zersetzlichen Dibromid, das beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes als weißes Pulver hinterbleibt, Schmp. 124—125° unter Zersetzung.

Beim Nitrieren der β -Äthylzimsäure oder ihres Esters mit absoluter Salpetersäure in der Kälte erhielten wir verschiedene krystallinische Produkte, in größter Menge eine aus Benzol in weißen Blättchen krystallisierende Säure vom Schmp. 155°, deren Titration den Wert einer β -Äthyl-nitrozimsäure NO₂.C₆H₄.C(C₂H₅):CH.COOH ergab.

0.1390 g Sbst. brauchten 6.3 ccm $\frac{N}{10}$ -KOH.

C₁₁H₁₁O₄N. Ber. KOH 25.34. Gef. KOH 25.39.

β -*n*-Propylzimsäure, C₆H₅.C(C₃H₇):CH.COOH.

50 g Butyrophenon, 72 g Jodessigester, 8 g Magnesium, 200 ccm Benzol; die Reaktion verläuft wie bei den niederen Homologen: C₆H₅.CO.C₃H₇ + JMg.CH₂.CO₂C₂H₅ → C₆H₅.C(C₃H₇)(OMgJ).CH₂.CO₂C₂H₅. Das mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte Reaktionsprodukt wurde unter 11 mm Druck destilliert, zeigte keine merkbare Wasserabspaltung und ergab eine Hauptfraktion von 45 g bei 141—155°. Da wir, wie auch beim Äthylprodukt, keine Wasserabspaltung bemerkt hatten, erwarteten wir, bei der Verseifung β -Phenylpropylhydracrylsäure zu erhalten. Das war jedoch nicht der Fall; beim Ausfällen der Verseifungslauge mit verdünnten Mineralsäuren resultierte eine ölige Säure, die unter 14 mm Druck bei 183—184° unter geringer Zersetzung sott. Die neutralen Salzlösungen der Säure gaben mit Silbernitrat einen weißen lichtbeständigen Niederschlag, dessen Analyse auf das Silbersalz einer β -Propylzimsäure stimmte.

0.2601 g Sbst.: 0.0949 g Ag.

C₁₂H₁₃O₂Ag. Ber. Ag 36.36. Gef. Ag 36.50.

Ebenso ergab die Titration mit $\frac{N}{10}$ -NaOH den Wert der β -Propylzimsäure.

0.4203 g Sbst. brauchten 0.0894 g NaOH.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. NaOH 21.03. Gef. NaOH 21.35.

Kühlt man aber die ölige Säure stark ab, so erstarrt ein Teil krystallinisch, der sich mittels eiskalten Petroläthers, in dem er ziemlich schwer löslich ist, abtrennen läßt.

Durch zweimalige Wiederholung dieser Operation werden aus 13 g der öligen Säure 3 g feste Säure erhalten, die durch Umkrystallisieren aus warmem Petroläther in durchsichtigen, flachen Prismen vom Schmp. 94° erhalten wird. Die Titration und Analyse dieser Säure und ihres Silbersalzes gaben wiederum auf β -Propylzimtsäure stimmende Werte:

0.2155 g Subst.: 0.078 g Ag. — 0.0895 g Säure brauchten 0.0188 g NaOH.
— 0.1383 g Säure: 0.3829 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

Ber. Ag 36.36, NaOH 21.03, C 75.79, H 7.37.

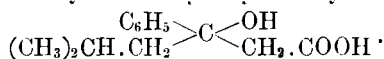
Gef. » 36.20, » 20.95, » 75.50, » 7.62.

Wahrscheinlich entspricht die bei 94° schmelzende Propylzimtsäure in Struktur und Konfiguration der β -Methylzimtsäure, Schmp. 97—98.5°, und der β -Äthylzimtsäure, Schmp. 95°, denen sie auch im Krystallhabitus ähnlich ist.

Der ölig bleibende Hauptteil der ursprünglichen Säure stellt entweder eine stereomere Form der β -Propylzimtsäure dar oder ist Propylidenhydrozimtsäure, C₆H₅.C(:CH.CH₂.CH₃).CH₂.COOH (s. Einleitung). Brom in Chloroformlösung wird von der öligen Säure etwas schneller absorbiert, als von der festen; außerdem zeigen die Silbersalze beider Säuren gegen Jodmethyl einen ins Auge fallenden Unterschied: Das Silbersalz der öligen Säure löst sich in Jodmethyl klar auf, nach wenigen Sekunden scheidet sich unter Wärmeentwicklung Jodsilber aus, und die Umsetzung ist beendet. Das Silbersalz der festen Säure reagiert erheblich träger mit Jodmethyl; die entstehenden Methyl ester sind beide ölig und anscheinend zur Unterscheidung beider Säuren nicht brauchbar. Auch die Bromierungs- und Nitrierungsprodukte beider Säuren und ihrer Ester sind wegen des unglatten Reaktionsverlaufes anscheinend nicht charakteristisch.

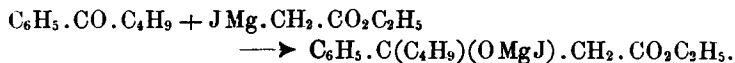
Dagegen gelang es ziemlich glatt, die ölige Säure durch Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure (Wärmeentwicklung und gelbbraune Färbung) und Ausfällen mit Eis in die feste Säure umzuwandeln; aus 2 g öligere Säure erhielten wir so ca. 1.5 g feste Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 94° und den Titer der β -Propylzimtsäure zeigte. Auch diese Säure destilliert unter 14 mm Druck bei 183—184° unter geringer Zersetzung, das Destillat erstarrt und zeigt nach dem Umkrystallisieren den gleichen Schmelzpunkt.

β -Phenyl-isobutyl-hydracrylsäure,



Isovalerophenon, aus Jodvalerylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff hergestellt, siedet unter 25 mm Druck bei 128° (Badtemperatur 160°).

11 g Isovalerophenon, 14.5 g Jodessigester, 1.6 g Magnesium in 50 ccm Benzol reagieren stürmisch nach der Gleichung:



Das Produkt, mit Schwefelsäure zersetzt und aufgearbeitet wie gewöhnlich, gibt 8.5 g Rohsäure. Durch Behandlung mit kaltem Petroläther wird diese Rohsäure in einen unlöslichen Teil (ca. 4.5 g) und einen löslichen Anteil getrennt. Der in kaltem Petroläther nicht lösliche Teil der Säure wird durch Auflösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser in reinen Krystallen erhalten, die bei 125—126° schmelzen. Diese Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, das beim Schmelzen entweicht; die Schmelze erstarrt schnell wieder, und bei nochmaligem Schmelzen erhöht sich der Schmelzpunkt auf 128—129°. Die Titration der bei 125—126° schmelzenden Säure gab den auf die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ stimmenden Wert:

0.2054 g Sbst. brauchten 9.33 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. NaOH 16.66. Gef. NaOH 16.52.

Ein Teil der Säure wurde im Vakuum 6 Stunden auf 100—105° erhitzt; eine direkte Wasserbestimmung war wegen Verlust durch Sublimation nicht auszuführen, jedoch gab der Rückstand den Titerwert der krystallwasserfreien Säure:

0.1318 g Sbst. brauchten 5.87 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. NaOH 18.02. Gef. NaOH 17.81.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die β -Phenylisobutylhydracrylsäure unter Wärmeentwicklung mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz und auf Zusatz von Eis fällt:

β -Isobutyl-zimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{CH}_3]_2) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

Aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt diese Säure bei 85—86°; in Petroläther ist sie leicht löslich, kann jedoch daraus ebenfalls umkrystallisiert werden.

0.1937 g Sbst. brauchten 9.33 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. NaOH 19.60. Gef. NaOH 19.28.

Dieselbe Isobutylzimtsäure entsteht, wenn man den in kaltem Petroläther leicht löslichen Anteil der ursprünglichen Rohsäure (s. oben), welcher als schwer erstarrender Syrup hinterbleibt, in konzentrierter Schwefelsäure löst und mit Eis fällt; die Fällung ist fest, gibt beim Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol weiße Krystalle vom Schmp. 86° und den Titerwert der β -Isobutylzimtsäure.

0.1343 g Sbst. brauchten 6.52 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH.

Ber. NaOH 19.60. Gef. NaOH 19.41.

β -*n*-Pentyl-zimtsäure (?), $C_6H_5 \cdot C(C_5H_{11}) : CH \cdot COOH + H_2O$.

Capronophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_5H_{11}$, wurde aus Capronylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff hergestellt. Ich finde in der Literatur keine Beschreibung dieses Ketons, welches unter 14 mm Druck bei 132—134° siedet, ziemlich leicht flüchtig ist, apfelsinenartig riecht und trotz seines niedrigen Schmelzpunktes, ca. 27°, sehr leicht zu großen Kystallblättern erstarrt. Wegen der Flüchtigkeit des Ketons zeigt die von Hrn. cand. chem. Heuser ausgeführte Analyse einen etwas zu niedrigen Kohlenstoffwert.

0.2401 g Sbst.: 0.203 g H_2O , 0.713 g CO_2 .

$C_{12}H_{16}O$. Ber. C 81.80, H 9.09.

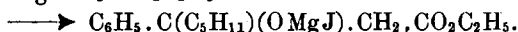
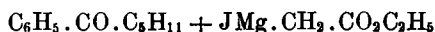
Gef. » 80.99, » 9.34.

Mit Semicarbazid bildet das Capronophenon ein in schönen Nadeln kristallisierendes Semicarbazon, das bei 132° schmilzt.

0.1380 g Sbst.: 21.8 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{13}H_{19}N_3O$. Ber. N 18.03. Gef. N 18.25.

10 g Capronophenon, 14 g Jodessigester, 1.8 g Magnesium in 40 ccm Benzol reagieren stürmisch nach der Gleichung:



Das nach Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure, Trocknen und Verdunsten der Benzollösung hinterbleibende Rohesterprodukt betrug 14 g. Es wurde teilweise direkt verseift, teilweise im Vakuum destilliert. Letzteres Verfahren erwies sich nicht als zweckmäßig; Wasserabspaltung war bei der Destillation nicht zu bemerken, jedoch tritt wahrscheinlich eine teilweise Spaltung des Produktes unter Rückbildung von Capronophenon ein, welches wegen seiner charakteristischen Eigenschaften bei der alkalischen Verseifung des Destillats leicht zu isolieren war. Die Ausbeute an Säure war demgemäß aus dem destilliertem Produkt schlecht, während aus 2.5 g des undestilliertem Anteils nach Verseifung 2 g Rohsäure erhalten wurden. Die auf beiden Wegen gewonnenen Portionen der Säure waren im übrigen identisch. Aus Petroläther, Schwefelkohlenstoff oder verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet sie lange Nadeln, die bei 79—80.5° schmelzen. Die Säure ist der Titration zufolge entweder Pentylzimtsäure mit einem Mol. Krystallwasser oder β -Phenyl- β -pentylhydracrylsäure.

0.1557 g Sbst. brauchten 6.50 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. NaOH 16.95. Gef. NaOH 16.68.

Beim vorsichtigen Erhitzen im Reagensrohr in der Flamme spaltet die Säure deutlich Wasser ab. Im Trockenschrank bei 100—105° verlor die Säure an Gewicht, jedoch muß dieser Verlust auf Ver-

dampfung der Säure als solcher beruhen, denn der Rückstand zeigt denselben Titer wie zuvor; das Wasser ist also ziemlich fest gebunden. Dennoch hege ich des niedrigen Schmelzpunktes wegen Bedenken, die Säure als Hydracrylsäure aufzufassen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Insbesondere erscheint mir die Frage von Interesse, ob sich ein Gesetz ergibt dahingehend, daß β -Phenyl- β -alkyl-hydracrylsäuren mit Alkylgruppen ungerader Kohlenstoffzahl spontan Wasser abspalten, während die Säuren mit Alkylgruppen gerader Atomzahl beständig sind.

Um dies zu erforschen, wird die Reihe der bisher dargestellten Homologen durch einige weitere Glieder ergänzt und erweitert werden.

219. G. Schroeter und C. Stassen: Über die Bildung eines Tetramethylenringes durch Kondensation von *symm.* Dimethylaceton-dicarbon säureester.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. März 1907.)

Durch Aufbau aus Acetondicarbon säureestern hat G. Schroeter mit seinen Schülern¹⁾ eine Anzahl von Derivaten der Citronensäure und β -Aminotricarballylsäure erhalten, welche u. a. wegen ihrer Spaltungsprodukte Interesse hatten; z. B. hatte sich gezeigt, daß die Acylcitronenimidsäureester in alkalischer Lösung, die Anilinitricarballylimidsäureester in saurer Lösung glatt in Aconitinimidsäure neben Carbon säuren bezw. Anilinen zerfallen.

Wir versuchten, diese Reaktionen auf *symm.* Dimethylaceton-dicarbon säureester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, zu übertragen. Allein dieser Ester erwies sich sowohl gegen Aniline als gegen Blausäure ganz indifferent²⁾, so daß die beabsichtigten Synthesen nicht zu erzielen waren.

¹⁾ G. Schroeter und Carl Kirnberger, diese Berichte **35**, 2081 [1902]; G. Schroeter und Leonhard Schmitz, diese Berichte **35**, 2085 [1902]; G. Schroeter (mit Schwaborn und Stassen), diese Berichte **38**, 3181 [1905]; G. Schroeter (mit Schmitz, Schwaborn und Stassen), diese Berichte **38**, 3190 [1905].

²⁾ Vergl. Petrenko-Kritschenko und Ephrussi, Ann. d. Chem **289**, 58 [1896].