

von Schwefelwasserstoff. Diese Zersetzung verläuft bereits bei gelindem Erwärmen mit beträchtlicher Schnelligkeit, wobei die Substanz sehr stark aufschwillt und einen voluminösen, klebrigen, halbfesten Rückstand bildet.

Für die Diamido-thiophosphorsäure ist ein Silbersalz charakteristisch, das auch in großer Verdünnung aus der Lösung ausfällt. Es ist weiß, sehr voluminös und käsigt und zersetzt sich sehr bald unter Braunfärbung.

454. Fritz Ephraim und M. Sackheim: Über Hydrazido-phosphorsäure.

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Auf die Mitteilungen über das Hydrazid der Schwefelsäure¹⁾, $\text{SO}_2(\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_2$, lassen wir heute Beobachtungen über das Hydrazid der Phosphorsäure folgen. Wir versuchten, zunächst das Monohydrazid der Phosphorsäure, $\text{PO}(\text{OH})_2(\text{N}_2\text{H}_5)$, darzustellen. Ähnlich, wie dies für das Hydrazid der Schwefelsäure beschrieben war, wollten wir das Amid der Phosphorsäure, $\text{PO}(\text{OH})_2\text{NH}_2$, nitrieren, um durch Reduktion des Nitramids zum Hydrazid gelangen zu können. Da die freie Amidophosphorsäure sehr wenig beständig ist, so wurden die Nitrierungsversuche an ihrem Phenylester vorgenommen. Es erfolgte aber stets Nitrierung an den Phenylgruppen und Abspaltung des Amidrestes, so daß bald ein anderer Weg eingeschlagen wurde, der besser zum Ziele führte.

Das Chlorid des Phosphorsäure-diphenylesters läßt sich nämlich durch Hydrazin sehr leicht in das entsprechende Hydrazid überführen; darauf kann man durch Verseifung Salze der freien Hydrazido-phosphorsäure gewinnen:



Die Säure selbst ließ sich nicht in reinem Zustande darstellen, sie zerfällt leicht unter Abspaltung des Hydrazin-Restes. Sie ist aber in wäßriger Lösung haltbar, zerfällt bei Gegenwart freier Säuren allmählich, besonders beim Erwärmen, ist dagegen in alkalischer Lösung sehr beständig. Sie liefert zwei Reihen von Salzen, von denen diejenigen der Alkalien, Erdalkalien und mehrerer Schwermetalle löslich sind, während das Bleisalz unlöslich ist; auch zeichnet sich das saure Natriumsalz durch verhältnismäßig geringe Löslichkeit aus. Die Eigenschaften der Salze sind denen der Amidophosphorsäure durchaus ähnlich.

¹⁾ Ephraim und Lasocki, B. 34, 395 [1901].

Erhitzt man den Diphenylester über seinen Schmelzpunkt, so verliert er auf je zwei Moleküle Ester ein Molekül Hydrazin; es entsteht also eine der Verbindungen

$\text{NH}_2 \cdot \text{N}[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$,
wahrscheinlich die letztere, da eine Umsetzung mit Benzaldehyd nicht eintritt und da die Substanz alkoholisch-ammoniakalische Silbernitrat-Lösung auch beim Kochen nicht reduziert.

Versuche.

Hydrazido-phosphorsäure-diphenylester, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

Lösungen von 1 Mol. Chlorophosphorsäure-diphenylester und von Hydrazinhydrat in dem vierfachen Volumen starkem Alkohol werden schnell mit einander vermischt. Unter ziemlich starker Erwärmung scheidet sich ein Niederschlag von Hydraziniumchlorid aus. Nunmehr setzt man soviel Wasser hinzu, daß sich der Niederschlag löst und daß dann eine starke, ölige Trübung entsteht. Beim Abkühlen erstarrt dann das Öl zu Krystallen, und zwar um so schneller, je reiner der angewandte Chloroester war. Bleibt die Krystallmasse klebrig, so streicht man sie auf Ton und krystallisiert später aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute ist vortrefflich; Anwendung von wasserfreiem Hydrazin statt des Hydrats verbessert sie nicht.

Der Körper ist in absolutem Alkohol, besonders in der Wärme, sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Er schmilzt bei 112° . Seine Eigenschaften sind denen der entsprechenden Amidoverbindung sehr ähnlich. Über die Zersetzung, die er oberhalb seines Schmelzpunktes erleidet, wird weiter unten berichtet.

0.3330 g Sbst.: 0.1380 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1528 g Sbst.: 15.1 ccm N (15° , 713 mm).

$\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. Ber. N 10.61, P 11.74.
Gef. » 10.77, » 11.54.

Natriumsalz des Hydrazido-phosphorsäure-monophenylesters, $\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{ONa})$.

Einige Gramm des Hydrazido-phosphorsäure-diphenylesters werden in einem Reagensglas mit einem Stück festem Natriumhydroxyd und einigen Tropfen Wasser zusammengebracht. Man erhitzt schwach, bis der Ester schmilzt und das Natriumhydroxyd sich in dem wenigen Wasser aufzulösen beginnt. Durch die hierbei entwickelte Wärme tritt plötzlich Reaktion ein, die sich an beträchtlicher Wärmeentwicklung und Verschwinden der öligen Esterschicht zu erkennen gibt. Die Verseifung macht aber in der Hauptsache bei der Aspaltung einer einzigen Phenylgruppe Halt.

Nummehr löst man das Reaktionsprodukt in absolutem Alkohol und fällt den Überschuß des Ätznatrons durch Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert und verdunstet im Vakuum. Das Salz ist in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich; es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln.

0.2260 g Sbst.: 0.1156 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1312 g Sbst.: 15.9 ccm N (15° , 911 mm).

$OP(N_2H_3)(OC_6H_5)(ONa)$. Ber. P 14.76, N 13.24.
Gef. » 14.24, » 13.33.

Dinatriumsalz der Hydrazido-phosphorsäure, $OP(N_2H_3)(ONa)_2$.

Zur gänzlichen Verseifung des Diphenylesters wird verfahren wie zur Darstellung des Natriumsalzes, nur wird nach dem Verschwinden des Öles mit der höchst konzentrierten Natronlauge noch etwa zehn Minuten erhitzt, eventuell unter erneuter Zugabe weniger Tropfen Wasser. Der Hydrazido-Rest ist gegen die Wirkung des starken Alkalis recht widerstandsfähig, ein Teil wird allerdings zersetzt, bevor noch aller Ester verseift ist. Eine bessere Ausbeute erhält man daher, wenn man den Diphenylester mit nur 25-prozentiger Natronlauge verseift, wozu natürlich längeres Kochen am Rückflußkühler nötig ist. Der Ester schmilzt anfangs zu einem Öl zusammen, das nach etwa dreistündigem Kochen völlig verseift ist. Man fällt dann das Natriumsalz durch Zusatz von Alkohol und krystallisiert es aus verdünntem Alkohol um.

Die Lösung dieses Salzes zeigt die Reduktionsreaktionen des Hydrazins nur langsam und zum Teil nur beim Erhitzen. Säuert man die Lösung an und erhitzt dann, so wird rasch Hydrazin abgespalten. Die äußeren Eigenschaften der Verbindung sind denen der analogen Amido-Verbindung sehr ähnlich.

0.1296 g Sbst.: 0.0914 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1686 g Sbst.: 0.1540 g Na_2SO_4 . — 0.1491 g Sbst.: 23.16 ccm N (15° , 702 mm).

$OP(N_2H_3)(ONa)_2$. Ber. Na 29.50, P 19.87, O 17.95.
Gef. » 29.57, » 19.64, » 16.77.

Saures Natriumsalz, $OP(N_2H_3)(ONa)(OH)$.

Diese Verbindung, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit besonders charakteristisch für die Hydrazido-phosphorsäure ist, fällt aus, wenn man das sekundäre Salz in der sechsfachen Menge Wasser löst und vorsichtig mit Essigsäure versetzt. Das Salz ist in einem kleinen Überschuß von Essigsäure nicht löslich, in Mineralsäuren dagegen leicht löslich. Es ähnelt im übrigen der entsprechenden Amido-Verbindung.

0.2520 g Sbst.: 0.2060 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1260 g Sbst.: 42.0 ccm N (15° , 703 mm).

$OP(N_2H_3)(ONa)(OH)$. Ber. P 23.15, N 20.90.

Gef. » 23.13, » 20.95.

Neutrales Kaliumsalz, $OP(N_2H_3)(OK)_2$, wird wie die Natrium-Verbindung erhalten.

Saures Kaliumsalz, $OP(N_2H_3)(OK)(OH)$.

Man verseift den Diphenylester wie zur Darstellung des normalen Salzes mittels Ätzkali und säuert dann die Reaktionsmasse, ohne sie zu verdünnen, vorsichtig mit Essigsäure an, wobei sich das saure Salz abscheidet. Es ist in Wasser leicht löslich; die Lösung zeigt gegen alkalische Kupfer- oder Silber-Lösung kaum Reduktionswirkung, dagegen treten beim Kochen Fällungen ein, die aber nicht durch Reduktion verursacht sind. Bleisalze fallen schon in der Kälte.

0.1576 g Sbst.: 0.1144 g $Mg_2P_2O_7$, 24.1 ccm N (0°, 760 mm).

$OP(N_2H_3)(OH)(OK)$. Ber. P 20.66, N 18.66.

Gef. » 20.22, » 19.13.

Ammoniumsalz des Hydrazido-phosphorsäure-monophenylesters, $OP(N_2H_3)(OC_6H_5)(ONH_4)$.

Man kocht den Diphenylester längere Zeit mit konzentriertem Ammoniak, indem man durch Einleiten von Ammoniakgas ab und zu den Ammoniakverlust ersetzt. Sodann filtriert man, dampft das Filtrat, das meist durch organische Zersetzungsprodukte gelb gefärbt ist, zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, filtriert abermals die stets vorhandenen Ausscheidungsprodukte ab und läßt eindunsten. Die erst spät krystallisierende Lösung neigt zur Unterkühlung. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren ist das Salz rein weiß und zeichnet sich durch eine Art Metallglanz aus. In Wasser und Alkohol löst es sich sehr leicht.

0.4780 g Sbst.: 0.2580 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1032 g Sbst.: 19.2 ccm N (13°, 707 mm).

$OP(N_2H_3)(ONH_4)(OC_6H_5)$. Ber. P 15.10, N 20.48.

Gef. » 15.03, » 20.97.

Bariumsalz des Hydrazido-phosphorsäure-monophenylesters, $OP(N_2H_3)(Oba)(OC_6H_5)$.

Man verseift den Diphenylester durch Kochen mit 10-prozentiger Barytlauge, doch darf man nicht zu lange kochen, da sonst anderweitige Zersetzung eintritt. Das überschüssige Bariumhydroxyd wird mit Koblendioxyd entfernt und die Lösung im Vakuum verdunstet. Sie neigt stark zur Übersättigung, besonders wenn man bei höherer Temperatur eingedampft hat. Ist sie sirupös geworden, so krystallisiert

sie oft bei Zugabe einiger Tropfen Wasser. Die Krystalle sind blät-
terig. Sie müssen gleichfalls wiederholt umkrystallisiert werden. Die
Verbindung ist auch in Alkohol ziemlich leicht löslich.

0.1210 g Sbst.: 0.0555 g BaSO₄. — 0.1436 g Sbst.: 14.5 ccm N (14°,
696 mm).

OP(N₂H₃)(O ba)(OC₆H₅). Ber. Ba 26.81, N 10.96.

Gef. » 26.99, » 10.26.

Bariumsalz der Hydrazido-phosphorsäure, OP(N₂H₃)O₂Ba.

Entsteht bei längerem Kochen des Diphenylesters mit konzentrierter Baryt-
lösung. Dabei wird aber auch Bariumphosphat in nicht unbeträchtlicher
Menge gebildet, und da die Verseifung des Esters nur langsam verläuft, so
ist die Ausbeute schwach und das Produkt meist mit dem Bariumsalz des
Monophenylesters verunreinigt. Ein so reines Produkt, daß die Analysen be-
friedigten, konnte überhaupt nicht gewonnen werden, so daß das Bariumsalz
als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der freien Säure nicht dienen konnte.
Hierzu waren besser die Bleisalze geeignet.

Bleisalz der Hydrazido-phosphorsäure, OP(N₂H₃)(O₂Pb).

Man fällt die Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von
Bleiacetat oder -nitrat. Der ausfallende dicke Niederschlag wird
abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Er ist in
Salpetersäure leicht löslich.

0.3036 g Sbst.: 0.2890 g PbSO₄, 0.1062 g Mg₂P₂O₇.

OP(N₂H₃)O₂Pb. Ber. Pb 65.31, P 9.78.

Gef. » 65.03, » 9.74

Bleisalz des Hydrazido-phosphorsäure-monophenylesters,
OP(N₂H₃)(CC₆H₅(Opb).

Aus der Lösung des Natriumsalzes durch lösliche Bleisalze fällbar.
Ähneln dem vorigen Bleisalz in jeder Beziehung.

0.2024 g Sbst.: 0.1062 g PbSO₄. — 0.1396 g Sbst.: 0.0550 g Mg₂P₂O₇.

OP(N₂H₃)(OC₆H₅)(Opb). Ber. Pb 35.63, P 10.67.

Gef. » 35.84, » 10.97.

Die freie Hydrazido-phosphorsäure sowie ihr Phenylester konnten
aus den Blei- bzw. Bariumsalzen durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff
bzw. berechneten Mengen Schwefelsäure in Lösung erhalten werden. Diese
Lösungen zeigten die erwarteten Eigenschaften; so reduzierte die der Hydra-
zido-phosphorsäure Silbernitrat und Fehlingsche Lösung nur schwierig und
erst beim Kochen etwas schneller, auch konnte das Bleisalz wieder aus der
Lösung zurückerhalten werden. Eine Isolierung der Säuren in festem Zustande
gelang aber nicht, wenigstens wurden keine reinen Körper erhalten. Dies
kann übrigens kaum überraschen, da auch die Amido-phosphorsäure bei der
Isolierung sich zersetzt. Durch Alkohol und Äther erfolgt in der Lösung der
Hydrazido-phosphorsäure keine Fällung.

Hydrazido-diphosphorsäure-diphenylester,
 $OP(OC_6H_5)NH-NH(OC_6H_5)PO$.

Erhitzt man den Hydrazido-phosphorsäure-diphenylester, $OP(N_2H_3)(OC_6H_5)_2$, etwas über seinen Schmelzpunkt, so beginnt langsame Gasentwicklung, die sich mit steigender Temperatur verstärkt. Läßt man die Masse allmählich 150° warm werden, so hört die Gasentwicklung auf, wenn der Gewichtsverlust dem Austritt von einem Molekül Hydrazin aus zwei Molekülen Ester entspricht. So wie also beim Erhitzen von Amido-sulfosäure Imido-disulfosäure entsteht,



so bildet sich hier ein Hydrazido-diphosphorsäure-Derivat:



Das Zersetzungsprodukt bildet eine ölige Flüssigkeit, die beim Stehen nach einigen Tagen, beim Impfen mit etwas schon erstarrter Substanz aber schnell unter Bildung langer, büschelförmig vereinigter Nadeln krystallisiert. Man krystallisiert das Produkt mehrmals aus absolutem Alkohol um, in dem es sich äußerst leicht unter geringer Abkühlung löst und aus dem es in mikroskopischen Nadelchen ausfällt, die nach dem Trocknen auf Ton Seidenglanz besitzen.

0.1222 g Sbst.: 6.95 ccm N (17.5°, 702 mm). — 0.1898 g Sbst.: 0.0760 g $Mg_2P_2O_6$.

$N_2H_2[PO(CO_6H_5)_2]_2$. Ber. P 12.50, N 5.65.

Gef. » 12.11, » 5.79.

Die Verbindung reduziert eine ammoniakalische, alkoholische Silbernitrat-Lösung auch beim Kochen kaum, enthält also kein freies Hydrazin. Sie wird durch Kochen mit Wasser aber so verändert, daß sie Silbernitrat-Lösung leicht reduziert, also ist doch noch Hydrazin in gebundener Form darin enthalten. Übrigens ist sie auch in kochendem Wasser sehr wenig löslich. Eine Abspaltung des Hydrazin-Restes fand auch statt, als die heiße, alkoholische Lösung mit Wasser gefällt wurde. Es schied sich hierbei ein weißer Körper aus, der unter dem Mikroskop büschelförmig vereinigte Nadeln zeigte, frei von Stickstoff war und den Schmp. 60° besaß. Er stellte den Phosphorsäure-monophenylester, $OP(OH)(OC_6H_5)$, dar, der bereits von Rapp¹⁾ beschrieben wurde. Er wurde durch sein sehr charakteristisches, schwerlösliches Kupfersalz identifiziert, sowie durch ein saures Natriumsalz:

0.2181 g Sbst.. 0.0740 g Na_2SO_4 .

$OP(OC_6H_5)(ONa)(OH)$. Ber. Na 11.73. Gef. Na 11.00.¹⁾

¹⁾ A. 224, 162 [1884].

Es ist bereits gesagt worden, daß die Darstellung der Hydrazido-phosphorsäure-Verbindungen zunächst dadurch versucht wurde, daß Amido-phosphorsäureester nitriert wurde, damit das ev. entstehende Nitramid durch Reduktion in Hydrazid übergeführt werden konnte. Die Nitrierung des Amido-phosphorsäure-diphenylesters geschah nach der Methode von Hinsberg zur Darstellung von Phenyl-sulfonitramid, $C_6H_5.SO_2.NH.NO_2$. Die Temperatur wurde während der ganzen Operation auf etwa 0° gehalten. Dennoch wurde kein Nitramid erhalten, sondern es entstand durch Abspaltung der Amidogruppe der bereits von Rapp beschriebene Phosphorsäure-di-nitrophenylester, $OP(OH)(O.C_6H_4.NO_2)_2$. Nach Rapp soll diese Verbindung, soweit sie die Nitro-Gruppen in *para*-Stellung enthält, bei 135.5° schmelzen. Das hier erhaltene Produkt, das nach dem Eingießen des Nitriergemisches in Eiswasser reichlich ausfiel und aus Alkohol wiederholt umkristallisiert wurde, schmolz bereits bei $95-97^\circ$ zu einer trüben Masse, die bei $165-167^\circ$ plötzlich klar wurde. Zudem läßt die Analyse nicht mit völliger Sicherheit zwischen der obigen Formel und der eines wahren Nitramids, $OP(NH.NO_2)(OC_6H_5)_2$, entscheiden. Durch Verseifung mit Kalilauge wurde aber Nitrophenol gewonnen, wodurch die erste Formel erwiesen ist. Wasserdampfdestillation dieses Nitrophenols zeigte, daß es nur sehr wenig *o*-Nitrophenol enthielt; es wurden nämlich aus 4 g Ester nur 0.0020 g *o*-Nitrophenol, dagegen 2.4 g *p*-Nitrophenol erhalten. Dieses war, wie der Schmelzpunkt zeigte, fast frei von *m*-Nitrophenol. Die geringen Verunreinigungen mit den Isomeren haben also, die Richtigkeit der Rappschen Schmelzpunktangaben vorausgesetzt, den Schmelzpunkt der Verbindung auffallend stark erniedrigt.

0.1095 g Sbst.: 8.9 ccm N (20° , 709 mm). — 0.1554 g Sbst.: 0.0509 g $Mg_2P_2O_7$.

$OP(OH)(O.C_6H_4.NO_2)_2$. Ber. P 9.22, N 8.33.

Gef. » 9.34, » 8.51.

Wegen dieser Schmelzpunktdifferenz wurde die Verbindung durch Darstellung einiger Salze näher charakterisiert:

Natriumsalz, $OP(O.C_6H_4.NO_2)_2(ONa)$. — Man löst die freie Säure in Alkohol und fällt das Natriumsalz durch Zusatz von wäßrigem Natriumhydroxyd. Dicker Niederschlag aus hellgelben, feinen Nadeln. Das Salz ist unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, kristallisiert daraus aber erst nach längerer Zeit in schönen Prismen wieder aus. Die Lösung reagiert neutral.

0.1261 g Sbst.: 9.6 ccm N (21° , 717 mm). — 0.1858 g Sbst.: 0.0593 g $Mg_2P_2O_7$.

$OP(ONa)(O.C_6H_4.NO_2)_2$. Ber. P 8.66, N 7.82.

Gef. » 8.89, » 8.16.

Silbersalz, $OP(O.C_6H_4.NO_2)_2(OAg)$. — Fällt man die wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat, so erhält man einen aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Das Silbersalz ist weiß, während das Natriumsalz gelb ist. Es bräunt sich am Licht erst nach längerer Zeit. Es löst sich leicht in Ammoniak, auch in verdünnter Salpetersäure. Ebenso löst es sich

in siedendem Wasser, aus dem es nach dem Erkalten in sehr feinen Nadeln krystallisiert.

0.1198 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 711 mm). — 0.1635 g Sbst.: 0.0416 g $Mg_2P_2O_7$, 0.0518 g AgCl.

OP(OAg)(O.C₆H₄.NO₂)₂. Ber. N 6.32, P 7.00, Ag 24.38.

Gef. » 6.35, » 7.09, » 23.85.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

465. Richard Willstätter und Ernst Waser: Über Cyclo-octatetraen.

(Fünfte Mitteilung¹⁾ zur Kenntnis der Cyclooctan-Reihe.)
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 11. November 1911.)

Abbau des Pseudopelletierins zum Cyclo-octatrien und
Cyclo-octatetraen.

Das Granatbaum-Alkaloid Pseudopelletierin ist nach den grundlegenden Untersuchungen von Ciamician und Silber ein Kernhomologes von Tropinon. Nachdem das Tropin als ein Derivat des Cycloheptans erkannt worden, bot sich das Pseudopelletierin als ein herrliches Ausgangsmaterial²⁾ für die Verbindungen der Cyclooctan-Reihe dar. In unseren früheren Arbeiten haben wir daraus das Cyclooctadien, welches eine einfache Stammsubstanz des Kautschuks zu sein scheint, und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe sowie die gesättigte Verbindung, das Cyclooctan, dargestellt. Auch das Cyclooctatrien ist einmal erhalten worden, indessen nur auf einem so langen und schwierigen Wege, daß die Methode für eine Arbeit wertlos war, die gerade vom Trien ihren Ausgang nehmen sollte. Um zu erklären, auf welche Weise diese Schwierigkeit überwunden worden ist, sei an den Abbau des Tropins erinnert.

Tropidin bildet bei der erschöpfenden Methylierung eine monocyclische Base, α -des³⁾-Methyl-tropidin, das sich nach G. Merling

¹⁾ Frühere Mitteilungen: I. B. 38, 1975 [1905]; II. 40, 957 [1907]; III. 41, 1480 [1908]; IV. 43, 1176 [1910]; siehe ferner die Abhandlung über Derivate des Pseudopelletierins, B. 38, 1984 [1905].

²⁾ Das Alkaloid hat freilich den Nachteil, sehr teuer und nur in geringer Menge käuflich zu sein.

³⁾ Über die Bezeichnung »des« für die Produkte der Ringöffnung durch erschöpfende Methylierung siehe A. 317, 268 [1901].