

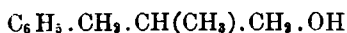
Als ein Kriterium dieser Reinheit können Dichte und Lichtbrechungsvermögen bequem herangezogen werden, die verhältnismäßig sehr niedrige Werte besitzen: wir fanden für n_D^{20} 1.5153 — 1.5155 und für $d_4^{20.6}$ 0.9252 — 0.9261, während frühere Beobachtungen, die wohl mit nicht ganz reinem Material angestellt worden sind, etwas höhere Werte (1.52437 bei 23.3⁰¹) resp. 1.52643 bei 20⁰²) für n_D und $d_4^{20} = 0.9283$ ¹⁾ resp. $d_4^{20} = 0.9285$ ²⁾ geliefert haben. Für die Lichtbrechung von reinstem, aus *p*-Tolyl-trimethyl-ammoniumjodid über die Ammoniumbase dargestellten Dimethyl-*p*-toluidin (Sdp. 211—211.5⁰) fanden wir übrigens auch eine Abweichung gegenüber früheren Bestimmungen (1.53664 bei 20⁰ gegenüber 1.54686 bei 20.2⁰¹) und 1.54706 bei 20⁰²), während die von uns bestimmte Dichte ($d_4^{20.6} = 0.9379$) sich der von Brühl¹⁾ bestimmten ($d_4^{20} = 0.9368$) anschließt, wie diese aber nicht unerheblich mit der von Kahlbaum²⁾ bestimmten ($d_4^{20} = 0.9287$) differiert. Die letztere dürfte zweifellos mit einem Fehler behaftet sein.

37. J. v. Braun und G. Kirschbaum: Synthesen in der fettaromatischen Reihe XII.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Januar 1914.)

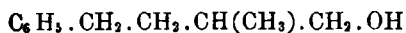
Vor etwa einem Jahr³⁾ stellten wir fest, daß die Angliederung einer Methylgruppe an das mittelständige Kohlenstoffatom der aliphatischen Kette im Hydrozimmtalkohol und -aldehyd (1 und 2) auf die Geruchsnuance einen deutlicheren Einfluß ausübt, als wenn vom Methyl die zum Benzolkern benachbarte Stellung eingenommen wird.



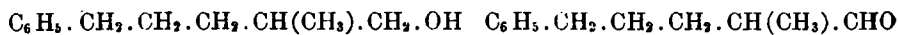
1



2

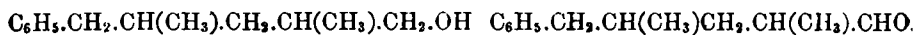


3



4

6



5

7

¹⁾ Brühl, Ph. Ch. 16, 193 [1895].

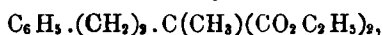
²⁾ Kahlbaum, Ph. Ch. 26, 577 [1898].

³⁾ B. 46, 1266 [1913].

Um zu entscheiden, ob man es hier mit einer allgemeineren Gesetzmäßigkeit zu tun hat und insbesondere, ob die β -Stellung des Methyls zum Hydroxyl oder seine β -Stellung zum Benzolkern das ausschlaggebende Moment bildet, haben wir unsere Synthesen noch auf die zwei nächst höheren Reihen ausgedehnt und die Verbindungen 3—7 dargestellt. In rein chemischer Hinsicht boten unsere Versuche, die sich bei den Alkoholen 3—5 gut ausgearbeiteter Darstellungsmethoden bedienten, einiges Interesse für die Frage der halbseitigen Verseifung fettaromatisch substituierter Malonester, die hier zu beobachten war; es war uns ferner bei den Aldehyden 6 und 7 von Wert festzustellen, daß der Komplex, $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, in den höheren Reihen nach der Nitromethode ebenso glatt in den Aldehydkomplex $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHO}$ verwandelt wird, wie dies nach unseren früheren Versuchen bei der unverzweigten Gruppierung $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ der Fall ist. Was die geruchschemische Seite betrifft, so ergab sich, daß zwar die neu dargestellten Alkohole und Aldehyde etwas verschieden von den nicht-methylierten Gliedern riechen, daß aber die Methylierung den Geruch so außerordentlich schwächt, daß ein genauer Vergleich der Nuancen kaum noch möglich ist. Unsere Untersuchung liefert also den Fingerzeig, daß es zweckmäßig sein wird, beim weiteren Studium des Einflusses von Substitutionen im fettaromatischen Gebiet nur im Bereich der Verbindungen mit β - oder γ -ständiger Alkohol- resp. Aldehydgruppe zu bleiben, wo etwa vorhandene Gesetzmäßigkeiten deutlicher als in den höheren Reihen zum Ausdruck kommen werden.

β -Methyl- δ -phenyl-butylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$.

Für die Darstellung dieses Alkohols benutzten wir als Ausgangssubstanz den α -Methyl- γ -phenyl-buttersäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, der sich unschwer aus β -Phenyl-äthylbromid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{Br}$, gewinnen ließ. Setzt man dieses Bromid mit Malonester um und läßt auf den bereits bekannten Phenyl-äthyl-malonester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁾, in der üblichen Weise Jodmethyl einwirken, so erhält man in einer Ausbeute von 77% den Phenyl-äthyl-methyl-malonsäure-diäthylester,



als farblose, unter 20 mm bei 192° siedende Flüssigkeit.

0.1726 g Sbst.: 0.4368 g CO_2 , 0.1234 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 69.06, H 7.91.

Gef. » 69.02, » 8.00.

¹⁾ E. Fischer und W. Schmitz, B. 39, 2208 [1906].

Durch Verseifung mit wäßrig-alkoholischem Kali (2 Mol) wird daraus die Phenäthyl-methyl-malonsäure, $C_6H_5.(CH_2)_2.C(CH_2).(CO_2H)_2$, gebildet, die bei 160° schmilzt,

0.1327 g Sbst.: 0.3149 g CO_2 , 0.0769 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.86, H 6.30.

Gef. » 64.70, » 6.43,

und durch längeres Erwärmen auf 165° in die unter 19 mm bei 180° destillierende α -Methyl- γ -phenyl-buttersäure, $C_6H_5.(CH_2)_2.CH(CH_3).CO_2H$, übergeht.

0.1964 g Sbst.: 0.5339 g CO_2 , 0.1410 g H_2O .

Ber. C 74.15, H 7.86.

Gef. » 74.13, » 7.97.

Die α -Methyl- γ -phenyl-buttersäure ist flüssig und erstarrt auch bei wochenlangem Stehen in der Kälte nicht, sie ist also verschieden von der festen, bei 67.5° schmelzenden Säure, die Willgerodt und Merk¹⁾ in ganz geringer Menge durch Behandlung von Phenyl-isobutylketon mit gelbem Schwefelammonium bei höherer Temperatur (180 — 200°) erhalten und auch als α -Methyl- γ -phenyl-buttersäure angesprochen haben. Wir halten es für zweifellos sicher, daß die durchsichtige Malonester-Synthese tatsächlich zur α -methylierten Phenyl-buttersäure führt, für sehr fraglich dagegen, was für eine Säure bei der gewaltsamen Schwefelammonium-Reaktion entstehen mag.

Der Äthylester der Methyl-phenyl-buttersäure, $C_6H_5.(CH_2)_2.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$, der einen sehr angenehmen, aber nicht weiter charakteristischen Geruch besitzt, siedet unter 17 mm bei 143 — 144° ,

0.1816 g Sbst.: 0.5034 g CO_2 , 0.1453 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.72, H 8.73.

Gef. » 75.60, » 8.88,

und geht bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol mit 60% Ausbeute in den β -Methyl- δ -phenyl-butylalkohol über. Dieser stellt ein ziemlich zähes Öl dar, siedet unter 18 mm bei 145 — 148° ,

0.1247 g Sbst.: 0.3675 g CO_2 , 0.1110 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.48, H 9.78.

Gef. » 80.37, » 9.88,

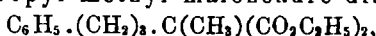
besitzt die Dichte (d_4^{20}) 0.9719 und zeigt einen schwachen Geruch, der wohl etwas angenehmer als der des Phenyl-butylalkohols ist.

β -Methyl- ε -phenyl-amylalkohol, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(CH_3).CH_2.OH$.

Die Synthese dieses Alkohols läßt sich wie vorhin beschrieben durchführen, wenn an Stelle von Phenyl-äthylbromid γ -Phenyl-propylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$ als Ausgangsmaterial genommen wird.

¹⁾ J. pr. [2] 80, 194 [1909].

γ -Phenylpropyl-methyl-malonsäure-diäthylester,



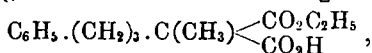
welcher durch Methylierung des bereits beschriebenen¹⁾ Phenylpropylmalonesters gewonnen wird, siedet konstant unter 15 mm bei 194° (Ausbeute 80 %):

0.2291 g Sbst.: 0.5864 g CO₂, 0.1720 g H₂O.

C₁₇H₂₄O₄. Ber. C 69.86, H 8.22,

Gef. » 69.80, » 8.34,

und zeigt ein bemerkenswertes Verhalten bei der Verseifung: erwärmt man ihn in der üblichen Weise mit 2 Mol. wäßrig-alkoholischem Kali, so geht er — selbst wenn die Reaktion auf 2 1/2 Stunden ausgedehnt wird — zum allergrößten Teil über in die ölige Estersäure,



die beim Destillieren Kohlendioxyd abspaltet und den unter 17 mm bei 158° siedenden α -Methyl- δ -phenyl-valeriansäure-äthylester, C₆H₅·(CH₂)₃·CH(CH₃)·CO₂C₂H₅, liefert.

0.2183 g Sbst.: 0.6106 g CO₂, 0.1812 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₂. Ber. C 76.36, H 9.09.

Gef. » 76.28, » 9.22.

Daß hier zweifellos dieser Ester vorliegt, konnten wir dadurch zeigen, daß wir ihn durch Alkali zur öligen, unter 19 mm bei 190° siedenden α -Methyl- δ -phenyl-valeriansäure, C₆H₅·(CH₂)₃·CH(CH₃)·CO₂H, verseiften:

0.2319 g Sbst.: 0.6367 g CO₂, 0.1744 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 75.00, H 8.33,

Gef. » 74.88, » 8.35,

und diese rückwärts esterifizierten. Während also im allgemeinen die halbseitige Verseifung eines Malonesters eine recht difficile Operation darstellt und nur unter vorsichtig gewählten Bedingungen gelingt, scheint in diesem Fall die Estersäure eine besondere Stabilität zu besitzen und nur schwierig weiter vom Verseifungsmittel angegriffen zu werden. Augenscheinlich verdankt sie diese Eigenschaft der gleichzeitigen Gegenwart der Methyl- und der fettaromatischen Phenylpropylgruppe, und es ist möglich, daß eine gleich große Stabilität noch öfters bei fettaromatischen Verbindungen von diesem Typus angetroffen werden wird; einstweilen stellten wir fest, daß phenyläthylhaltige Malonester-Derivate sie nicht zeigen, daß Benzyl-malonester nur in geringem Umfang (zu 25 %) direkt in Hydrozimtsäureester, C₆H₅·CH₂·CH₂·CO₂C₂H₅, Benzyl-methyl-malonester dagegen schon zu

¹⁾ J. v. Braun und O. Kruber, B. 45, 384 [1912].

50 % in α -Methyl-hydrozimtsäureester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, verwandelt werden kann: das Optimum scheint also bei der γ -Stellung des Phenyls dem Malonester-Kohlenstoff gegenüber zu liegen, indessen muß eine genauere Präzisierung der hier vorhandenen Gesetzmäßigkeit noch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Von praktischer Bedeutung für das synthetische Arbeiten ist diese partielle Verseifung dort natürlich, wo die Malonester-Umsetzung — wie in unserem Fall — als Endzweck eine Alkohol-Darstellung verfolgt, da dann die Zahl der Operationen um zwei verringert wird: man kann das Verseifungsprodukt nach dem Überdestillieren direkt der Reduktion unterwerfen, und die Darstellung der Dicarbonsäure und Monocarbonsäure umgehen. Der so aus dem Methyl-phenyl-valeriansäure-äthylester dargestellte β -Methyl- ε -phenyl-amyalkohol, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$, siedet unter 20 mm bei 159—160°.

0.2482 g Subst.: 0.7361 g CO_2 , 0.2322 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O$. Ber. C 80.89, H 10.11,

Gef. » 80.88, » 10.39,

besitzt die Dichte (d_4^{20}) 0.9642 und zeigt einen viel schwächeren, aber mit ähnlicher, citronellal-artiger Nüance behafteten Geruch, wie der Phenyl-amyalkohol.

α -Methyl- δ -phenyl-valeraldehyd, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$.

Das dem Methyl-phenyl-amyalkohol entsprechende Chlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$, entsteht leicht durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure (doppelte Gewichtsmenge) auf 120°, ist farblos und riecht zwar nicht schlecht, aber nicht so angenehm, wie das Phenyl-amychlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot Cl$. Der Siedepunkt liegt unter 18 mm bei 140—142°.

0.2480 g Subst.: 0.1804 g AgCl.

$C_{12}H_{17}Cl$. Ber. Cl 18.06. Gef. Cl 18.00.

Das zugehörige Jodid bildet sich mit Jodnatrium — im Gegensatz zum β -Methyl- γ -phenyljodid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2I^1$ — leicht und quantitativ. Es siedet — nur einen geringen Rückstand hinterlassend — unter 20 mm bei 160—166°.

0.2536 g Subst.: 0.2063 g AgI.

$C_{12}H_{17}I$. Ber. I 44.09. Gef. I 44.02,

und setzt sich mit Silbernitrit sehr glatt um zu einem etwa äquimolekularen Gemenge von Nitrit- und Nitroverbindung. Die erstere verflüchtigt sich unter 18 mm um 130° herum und kann — wie ge-

¹⁾ Vergl. B. 46, 1278 [1913].

wöhnlich — leicht zum Methyl-phenyl-amylalkohol verseift werden. Das Nitroprodukt, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(CH_3).CH_2.NO_2$, siedet als gelbe, nicht übermäßig stark riechende Flüssigkeit bei 172—180°, und erstarrt auch bei längerem Stehen nicht.

0.1784 g Sbst.: 10.40 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{12}H_{17}NO_2$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.50.

Reduziert man es in der mehrfach beschriebenen Weise¹⁾ mit Zinnchlorür, kocht das in Äther aufgenommene ölige Reaktionsprodukt (Oxim) $\frac{1}{2}$ Stunde mit 15-prozentiger Schwefelsäure und treibt Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so verflüchtigt sich, und zwar ziemlich langsam, der α -Methyl- δ -phenyl-valeraldehyd als farblose Flüssigkeit, die unter 21 mm bei 148—152°, kaum einen Rückstand hinterlassend, siedet und sich sofort als rein erweist. Ausbeute 50 %.

0.1233 g Sbst.: 0.3684 g CO_2 , 0.1040 g H_2O .

$C_{12}H_{16}O$. Ber. C 81.81, H 9.09.

Gef. » 81.49, » 9.37.

Mit den üblichen Reagenzien liefert der Aldehyd nur ölige Derivate. Sein Geruch ist viel schwächer, als der des Phenyl-valeraldehyds und nicht ganz so charakteristisch citronenähnlich.

β, δ -Dimethyl- ε -phenyl-amylalkohol,
 $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CH_2.OH$,

konnte synthetisch erhalten werden, nachdem wir früher²⁾ gefunden haben, daß das Phenyl-isobutylbromid, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2.Br$, sich in größerer Menge darstellen läßt. Der daraus mit Malonester entstehende γ -Phenylisobutyl-malonsäure-diäthylester, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, siedet unter 11 mm konstant bei 189° (Ausbeute 80 %).

0.1687 g Sbst.: 0.4310 g CO_2 , 0.1263 g H_2O .

$C_{17}H_{24}O_4$. Ber. C 69.84, H 8.21.

Gef. » 69.68, » 8.31.

Er geht beim Methylieren mit 80 % Ausbeute in den unter 13 mm bei 192—194° siedenden Phenylisobutyl-methyl-malonsäure-diäthylester, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2.C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, über.

0.1944 g Sbst.: 0.5025 g CO_2 , 0.1509 g H_2O .

$C_{18}H_{26}O_4$. Ber. C 70.58, H 8.49.

Gef. » 70.49, » 8.46.

¹⁾ Vergl. J. v. Braun und O. Kruber, B. 45, 384 [1912]; J. v. Braun und E. Danziger, B. 46, 103 [1913]; J. v. Braun, A. Grabowski und G. Kirschbaum, B. 46, 1266 [1913].

²⁾ B. 46, 1278 [1913].

Die halbseitige Verseifung erfolgt hier weniger glatt, als bei dem um ein Methyl ärmeren Homologen¹⁾ — ein Zeichen dafür, wie un-
gemein die Stabilität der Malonestersäuren von kleinen Variationen
in den Substituenten abhängt —, und wir haben daher vorgezogen,
die Verseifung durch überschüssiges Alkali vollständig durchzuführen.
Die Phenylisobutyl-methyl-malonsäure ist flüssig, sie kry-
stallisiert auch nach längerem Stehen nicht, und genau so verhält sich
die aus ihr entstehende Phenylisobutyl-methyl-essigsäure,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, die bei 282—284° siedet.

0.1751 g Sbst.: 0.4858 g CO_2 , 0.1368 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.72, H 8.73.

Gef. » 75.66, » 8.79.

Ihr unter 25 mm bei 154° siedender, angenehm, aber nicht in-
tensiv und nicht besonders charakteristisch riechender Äthylester,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$,

0.1994 g Sbst.: 0.5614 g CO_2 , 0.1678 g H_2O .

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber. C 76.92, H 9.40,

Gef. » 76.78, » 9.35,

läßt sich zum β, δ -Dimethyl- ϵ -phenyl-amyalkohol, $C_6H_5 \cdot$
 $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$, mit der üblichen Ausbeute von
55—60 % reduzieren. Der neue Alkohol, welcher unter 17 mm bei
156—158° siedet und die Dichte (d_4^{20}) 0.9549 besitzt,

0.2389 g Sbst.: 0.7110 g CO_2 , 0.2268 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.25, H 10.41,

Gef. » 81.16, » 10.54,

riecht noch schwächer, als der β -Methyl- ϵ -phenyl-amyalkohol, so daß
es schwer ist, seine Nuance mit der der methylnfreien Stammsubstanz
zu vergleichen.

Dasselbe gilt schließlich für den

α, γ -Dimethyl- δ -phenyl-valeraldehyd,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$,

dessen Gewinnung der des monomethylierten Phenyl-valeraldehyds in
allen Stücken — auch in Bezug auf die Ausbeute — ganz analog
war. β, δ -Dimethyl- ϵ -phenyl-amylichlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot$
 $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$, siedet unter 20 mm bei 146—148° und riecht
im Vergleich zum Phenyl-amylichlorid noch weniger angenehm als
das β -Methyl- ϵ -phenyl-amylichlorid.

0.1790 g Sbst.: 0.1210 g AgCl.

$C_{13}H_{19}Cl$. Ber. Cl 16.86. Gef. Cl 16.71.

¹⁾ Vergl. S. 265.

Das zugehörige Jodid zeigt den Sdp. 163—166° (20 mm),

0.2235 g Sbst.: 0.1741 g AgI.

$C_{13}H_{19}I$. Ber. I 42.05. Gef. I 42.10,

die Nitroverbindung, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(CH_3).CH_2.NO_2$,
176—181° (20 mm),

0.1501 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{13}H_{19}O_2N$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.16.

Der α,γ -Dimethyl- δ -valeraldehyd verflüchtigt sich ziemlich schwer mit Wasserdämpfen, siedet bei 151—156° (20 mm),

0.1236 g Sbst.: 0.3702 g CO_2 , 0.1047 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.1, H 9.47.

Gef. \approx 81.7, \approx 9.41.

und liefert — wie der monomethylierte Aldehyd — mit Phenylhydrazin, Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid usw. nur ölige Derivate.

38. H. Simonis und P. Remmert: Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Alkoxygruppen.

(Eingegangen am 12. Januar 1914.)

Alkoxygruppen verhalten sich im allgemeinen bei Grignardschen Reaktionen indifferent, wie zahlreiche Einwirkungen von Organomagnesiumlösungen auf methoxyl- und äthoxylgruppenhaltige Verbindungen (Aldehyde, Ketone usw.) gezeigt haben¹⁾. Schützt man doch auch gelegentlich die differente Hydroxylgruppe vor unerwünschtem Reagieren mit dem Grignardschen Reagens durch Alkylierung²⁾ und sind doch ferner die Anisyljodide, $CH_3O.C_6H_4.I$, imstande, mit Magnesium normale Organomagnesiumverbindungen, $CH_3O.C_6H_4.MgI$, ohne wesentliche Nebenreaktionen zu bilden³⁾.

Weiterhin ist hervorzuheben, daß das Anisol bei Grignardschen Reaktionen häufig gute Dienste als Lösungsmittel leistet, wenn es notwendig ist, die Einwirkung bei höherer Temperatur, als dies der Äthyläther oder Benzol erlaubt, sich vollziehen zu lassen.

Die Meinung, daß das Anisol hierbei als völlig indifferentes Lösungsmittel anzusprechen ist, kann auf Grund der untenstehenden

¹⁾ Literaturbeispiele: B. **35**, 3025 [1902]; **36**, 3584 [1903]; **37**, 225, 453, 1429, 3987, 4163, 4188 [1904]; **38**, 1676, 3981 [1905]; **39**, 897 [1906] usw.; A. **344**, 55; **354**, 168; C. r. **132**, 561 usw.

²⁾ D. R.-P. 208 886 und 208 962; C. **1909**, I, 1521.

³⁾ B. **35**, 3025 [1902]; A. **372**, 129 [1902]; D. R.-P. 154 654.