

Gasentwicklung 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht werden. Das Reaktionsprodukt, eine weiße Masse ohne deutliche Krystallbildung, enthält außer dem Natriumsalz des Oxy-äthoxy-methylens noch stickstoff-haltige Verbindungen (Natrium-Formamid?). Es wurde in petrolätherischer Suspension mit Phosphoroxchlorid behandelt und dann Natriumäthylat zugegeben (s. o.). Die Ausbeute an Kohlenoxyd-acetal war nur gering, sie betrug nach einmaliger Destillation 0.5 g.

Bei der Ausführung der Versuche mit Diäthoxy-essigester unterstützten mich die HHrn. Dr. ing. H. Friese und W. Hübner, während ich mich der Hilfe von Hrn. Dr. ing. F. Rettig bei der vom Ameisensäureester ausgehenden Untersuchung erfreute.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für ihre Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

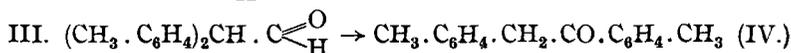
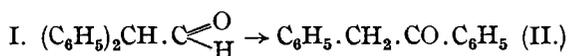
173. S. Daniloff und E. Venus-Danilova:

Die Isomerisation der disubstituierten Acetaldehyde zu Ketonen.

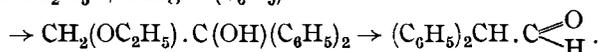
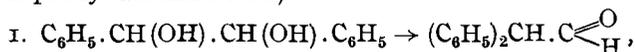
[Aus d. Chem. Laborat. d. Staatsuniversität zu Leningrad.]

(Eingegangen am 18. März 1926.)

Bereits in der Abhandlung über die Dehydratation des Phenyl-hydrobenzoin¹⁾ wurde die Vermutung ausgesprochen, daß verschiedene Aldehyde sich unter geeigneten Bedingungen in Ketone umzuwandeln vermöchten. In der voraufgegangenen Mitteilung²⁾ in diesen „Berichten“ wurde dann die Isomerisation der trisubstituierten Acetaldehyde gezeigt. An dieser Stelle sollen nunmehr einige Beispiele für die Isomerisation von disubstituierten Acetaldehyden — im besonderen des Di-*p*-tolyl-acetaldehyds und des Diphenyl-acetaldehyds — angefügt werden. Auch diese Aldehyde liefern sowohl beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure als auch bei der Einwirkung von gekühlter konz. Schwefelsäure mit guter Ausbeute Ketone. Bei der Zersetzung des Diphenyl-acetaldoxims und des Di-*p*-tolyl-acetaldehyd-Semicarbazons durch verd. Schwefelsäure entsteht überhaupt kein Aldehyd mehr, sondern ausschließlich das entsprechende Keton:



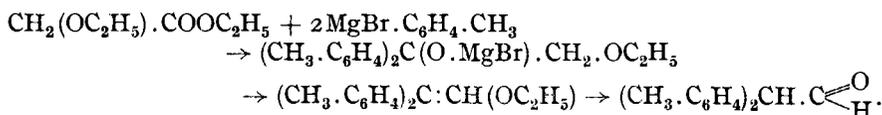
Der Diphenyl-acetaldehyd wurde auf zwei Wegen dargestellt: 1. durch Wasserabspaltung aus Hydro-benzoin mittels Oxalsäure und 2. nach der Methode von Béhal und Sommelet³⁾ aus Äthoxy-essigester über den β -Äthyläther des *asymm.* α, α -Diphenyl-äthylenglykols (1.1-Diphenyl-äthandiol-1.2):



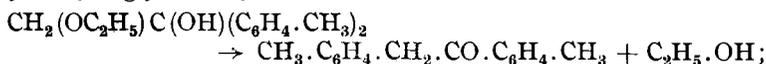
¹⁾ S. Daniloff, *Z.* 51, 109 [1919]. ²⁾ B. 59, 377 [1926].

³⁾ Bl. [3] 31, 300 [1904]; C. r. 138, 89 [1904].

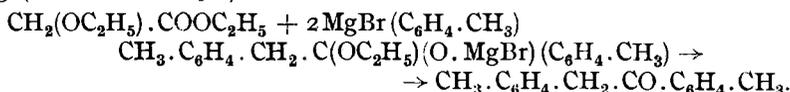
Die so gewonnenen Präparate von Diphenyl-acetaldehyd besaßen nach der Reinigung fast gleiche Eigenschaften. Der Di-*p*-tolyl-acetaldehyd wurde analog aus dem β -Äthyläther des α, α -Di-*p*-tolyl-äthylenglykols erhalten, der seinerseits durch Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf den Äthylester der Äthoxy-essigsäure dargestellt worden war. Schon Stoermer⁴⁾ hat den Aldehyd nach diesem Prinzip synthetisiert. Er ließ jedoch das Magnesiumderivat auf den Äthylester der Phenoxy-essigsäure einwirken und gewann so zunächst den Phenyläther des β, β -Di-*p*-tolyl-vinylalkohols, welchen er dann weiter in den Äthyläther des β, β -Di-*p*-tolyl-vinylalkohols überführte. Wir benutzten, wie erwähnt, den Äthylester der Äthoxy-essigsäure und kamen hierbei sogleich zum Äthyläther des β, β -Di-*p*-tolyl-vinylalkohols:



Als Nebenprodukt tritt bei unserem Verfahren in geringer Menge Desoxy-*p*-toluoin auf, das vielleicht als Zersetzungsprodukt des *asymm.* Di-*p*-tolyl-äthylenglykol-äthyläthers aufzufassen ist:



wahrscheinlich dürfte es aber richtiger sein, anzunehmen, daß das Keton sich schon als Nebenprodukt bei der magnesiumorganischen Synthese durch Austausch der Äthoxygruppe der einfachen Äther-Gruppierung gegen Toly bildet, während die Äthoxygruppe der zusammengesetzten Äther-Gruppierung (des Carbäthoxyls) unberührt bleibt:



Tschitschibabin und Elgasin⁵⁾ haben nämlich die Austauschbarkeit der Äthoxygruppe in einfachen Äther-Gruppierungen bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden bereits konstatiert, während andererseits hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit zusammengesetzter Äther-Gruppierungen schon beobachtet worden ist, daß die Umsetzung in Gegenwart von schweren Radikalen bei der ersten Phase stehenbleiben kann (z. B. beim Zusammentreffen von Säure-estern mit Brommagnesium-campher⁶⁾).

Die Aldehyd-Natur und die Reinheit der erhaltenen Präparate, welche uns für die Isomerisation zu Ketonen dienen, wurde beim Di-*p*-tolyl-acetaldehyd durch die Analysen und die Oxydation zur entsprechenden Säure, sowie durch die quantitative Bildung des Oxims und Semicarbazons, beim Diphenyl-acetaldehyd dagegen mittels der physikalischen Konstanten, der Analysen und der Oxim- und Semicarbazon-Bildung bewiesen.

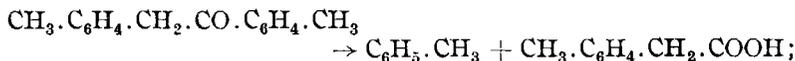
Die entstandenen Ketone — das Desoxy-benzoin und das Desoxy-*p*-toluoin — wurden ebenfalls durch ihre Oxime und Semicarbazone charakterisiert. Das Desoxy-*p*-toluoin wurde außerdem mit Alkalilauge gespalten.

⁴⁾ B. **39**, 2288 [1906].

⁵⁾ *Jk.* **46**, 39 [1914]; vergl. Simonis und Remmert, B. **47**, 269 [1914].

⁶⁾ Brühl, B. **37**, 746 [1904]; vergl. Stadnikoff, *Jk.* **46**, 868 [1914].

Hierbei konnte man entweder eine Zerlegung in *p*-Toluylsäure und *p*-Xylol oder aber in *p*-Tolyl-essigsäure und Toluol erwarten; in Wirklichkeit verläuft die Spaltung nur in letzterem Sinne:



die Spaltung der Ketone durch Alkalilauge, wie auch ihre Oxydation hängt von dem richtenden Einflusse der in ihrem Molekül vorhandenen Radikale ab.

Wie die folgende Tabelle erkennen läßt, steht die mehr oder weniger vollständige Isomerisation der hier behandelten Aldehyde zu Ketonen in Beziehung zur Konzentration der verwendeten Säure und der Dauer des Erwärmens.

Aldehyd	Bedingungen der Isomerisation	Ausbeute an Keton
1. Diphenyl-acetaldehyd (aus Hydro-benzoin)	konz. H ₂ SO ₄ bei —12° bis —8°	80 %; Aldehyd war nicht vorhanden
2. „	65-proz. H ₂ SO ₄ ; Sieden	60 %; Beimischung von Aldehyd
3. Diphenyl-acetaldehyd (nach B é h a l und S o m m e l e t)	konz. H ₂ SO ₄ bei —5° bis +15°	30 %; Zersetzung
4. „	55-proz. H ₂ SO ₄ ; Sieden	74 %; Beimischung von Aldehyd
5. Oxim des Diphenyl-acetaldehyds	50-proz. H ₂ SO ₄ ; Sieden	60 %
6. Di- <i>p</i> -tolyl-acetaldehyd	konz. H ₂ SO ₄ bei —15° bis —8°	84 %; Aldehyd war nicht vorhanden
7. „	60-proz. H ₂ SO ₄ ; Sieden	74 % „
8. „	50—60-proz. H ₂ SO ₄ ; Sieden	80 % „
9. „	Wasser-Alkohol-Schwefelsäure (1 Tl. H ₂ O + 2 Tle. C ₂ H ₅ .OH + 1.5 Tle. H ₂ SO ₄), Erwärmen auf 125—145°	Keton + Aldehyd + Kohlenwasserstoff
10. Semicarbazon des Di- <i>p</i> -tolyl-acetaldehyds	50-proz. H ₂ SO ₄ ; Sieden	73 %

Gelegentlich unserer früheren Besprechung⁸⁾ der Isomerisation trisubstituierter Acetaldehyde zu Ketonen wurde bereits erwähnt, daß die voneinander abweichenden Resultate, zu welchen man bei der Dehydratation der α -sekundär-tertiären Glykole unter verschiedenen Bedingungen gelangt, im Zusammenhange mit der Isomerisierbarkeit der Carbonylverbindungen überhaupt stehen. So läßt auch die Isomerisation der disubstituierten Acetaldehyde zu Ketonen darauf schließen, daß die Dehydratation des Hydrobenzoin (1.2-Diphenyl-äthandiol-1.2) und des Hydro-*p*-toluoin (1.2-Di-*p*-tolyl-äthandiol-1.2), sowie anderer bisekundärer Glykole abhängig ist von den Bedingungen der Reaktion und ein Gemisch von variierenden Mengen

7) S. Daniloff, *Ж.* 52, 413 [1920].

8) S. Daniloff und Venus-Danilova, *B.* 59, 379 [1926].

Aldehyd und Keton liefern wird, je nach der Stärke der angewandten Säure und der Dauer des Erwärmens. Bei der Dehydratation des Hydro-benzoins ist schon längst Diphenyl-acetaldehyd neben einer bimolekularen Verbindung festgestellt worden, während Desoxy-benzoin unter den Produkten bisher nicht aufgefunden wurde. Demgegenüber muß jedoch die Möglichkeit betont werden, daß es gelingen wird, durch Änderung der Versuchsbedingungen den Verlauf des Dehydratationsprozesses ausschließlich auf die Bildung von Keton hinzulenken.

Beschreibung der Versuche.

Di-*p*-tolyl-acetaldehyd.

Einwirkung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf den Äthylester der Äthoxy-essigsäure.

Der Ester wurde nach Henry⁹⁾ aus Chlor-essigester und Natriumäthylat mit einer Ausbeute von 54% der Theorie gewonnen. 66 g des so erhaltenen Esters (Sdp.₃₄ 71—72°) wurden dann in ätherischer Lösung tropfenweise unter Abkühlung mit Eiswasser zu einer Grignard-Lösung aus 188 g *p*-Brom-toluol und 26.4 g Magnesium hinzugefügt. Nach beendigem Zugeben des Esters wurde das Gemisch 1 Stde. bis zum Sieden erwärmt und dann nach 24-stdg. Stehen mit Eis zersetzt. Das Magnesiumhydroxyd wurde in verd. Essigsäure gelöst, das erhaltene Produkt mit Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei wiederholten Destillationen wurden 4 Fraktionen erhalten, welche unter 13 mm Druck siedeten:

1. Sdp. bis 82°	2.5 g.	2. 82—186°	4 g.
3. 186—197°	15.5 g.	4. 197—199°	53 g.

Die beiden ersten Fraktionen enthielten das nicht vollständig in Reaktion getretene Brom-toluol und das Di-*p*-tolyl. Aus der teilweise erstarrten dritten Fraktion wurden 4.5 g eines krystallinischen Produktes vom Schmp. 102° erhalten. Der flüssig gebliebene Anteil dieser Fraktion (11 g) bestand aus nicht ganz reinem Äthyläther des β,β -Di-*p*-tolyl-vinylalkohols. Nach wiederholter Destillation siedete das Produkt unter 11 mm Druck bei 195—196°.

Die Krystalle vom Schmp. 102° sind in heißem Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich. Sie lösen sich auch in Äther, jedoch nicht in Petroläther. Nach der Reinigung mit Petroläther auf einer Tonplatte und dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther (2:1) besaßen die Krystalle den konstanten Schmp. 102°. Das Produkt enthielt kein Halogen, reagierte nicht mit Kaliumpermanganat, Brom und ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung, wohl aber mit Methylmagnesiumjodid. Beim 1-stdg. Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, sowie beim 1½-stdg. Kochen mit 25-proz. Salzsäure blieb die Substanz unverändert. Ihre zunächst rätselhafte Natur klärte sich auf, als wir näher mit den Eigenschaften des durch Isomerisation von Di-*p*-tolyl-acetaldehyd erhaltenen Desoxy-*p*-toluoinis bekannt wurden. Beide Substanzen erwiesen sich nämlich als identisch, denn ihr Gemisch schmolz ohne Depression bei 102°, und auch die Molekulargewichts-Bestimmungen und die Elementaranalysen bestätigten, daß in den Krystallen vom Schmp. 102°, welche so unerwartet durch Synthese aus

⁹⁾ Henry, B. 4, 706 [1871].

dem Äthylester der Äthoxy-essigsäure und *p*-Tolyl-magnesiumbromid erhalten worden waren, das Desoxy-*p*-toluoin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, vorlag.

0.1449 g Subst.: 0.4556 g CO_2 , 0.0928 g H_2O . — 0.1206 g Subst.: 0.3784 g CO_2 , 0.0792 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 85.71, H 7.14. Gef. C 85.75, 85.57, H 7.16, 7.35.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ($K = 51$):

Substanzmenge	Benzolmenge	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
0.3541 g	14.05 g	0.595 ⁰	216.
0.2243 g	13.23 g	0.410 ⁰	211.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. M 224.

Die 4. Fraktion der Reaktionsprodukte aus *p*-Tolyl-magnesiumbromid und dem Äthylester der Äthoxy-essigsäure enthielt den Äthyläther des β, β -Di-*p*-tolyl-vinylalkohols, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Nach einer zweiten und dritten Destillation siedete dieses Produkt unter 13 mm bei 199⁰ und unter 20 mm Druck bei 209⁰¹⁰. Die Substanz entfärbt Kaliumpermananganat und reagiert mit Brom.

0.1301 g Subst.: 0.4083 g CO_2 , 0.0948 g H_2O . — 0.1296 g Subst.: 0.4065 g CO_2 , 0.0950 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 85.71, H 7.93. Gef. C 85.59, 85.54, H 8.11, 8.14.

Di-*p*-tolyl-acetaldehyd.

Zur Darstellung dieses Aldehyds wurden 50 g Äthyläther des β, β -Di-*p*-tolyl-vinylalkohols vom Sdp.₁₈ 207⁰ mit 500 ccm verd. Salzsäure (300 ccm Salzsäure der Dichte 1.19 und 200 ccm Wasser) unter lebhaftem Umrühren 1½ Stdn. erwärmt. Die ätherische Lösung wurde dann mit verd. Sodalösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum wurden hiernach 33 g Di-*p*-tolyl-acetaldehyd vom Sdp.₁₇ 199.5—200⁰ gewonnen.

Die niedriger und die höher siedenden Fraktionen enthielten den gleichen Aldehyd, aber nicht in ganz reinem Zustande. Die Ausbeute an Aldehyd beträgt 73% der theoretischen. Nach den Angaben von Stoermer (l. c.) siedet der Di-*p*-tolyl-acetaldehyd unter 26 mm Druck bei 213⁰. Unser Präparat bildete eine farblose Flüssigkeit, welche im zugeschmolzenen Gefäß auch bei 1-jährigem Aufbewahren unverändert blieb. Der Aldehyd reagiert mit fuchsin-schwefliger Säure und mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung; er liefert ein entsprechendes Oxim und Semicarbazon.

0.1112 g Subst.: 0.3490 g CO_2 , 0.0730 g H_2O . — 0.1205 g Subst.: 0.3780 g CO_2 , 0.0797 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 85.71, H 7.14. Gef. C 85.60, 85.56, H 7.29, 7.35.

Das Oxim bildet sich leicht bei Einwirkung von überschüssigem salzsauren Hydroxylamin und Soda auf den Aldehyd in 60-proz. Alkohol. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Oxim, wie auch Stoermer (l. c.) gefunden hat, bei 126.5⁰. Eine Mischprobe mit Desoxy-*p*-toluoin-oxim (Schmp. 128⁰) verflüssigte sich dagegen schon bei tieferer Temperatur. Aus 1.5 g Aldehyd wurden 1.2 g Oxim erhalten.

Das Semicarbazon entsteht rasch beim Schütteln einer Alkohol-Lösung des Aldehyds mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat. Nach dem Umkrystallisieren aus 75-proz. Alkohol wurden aus 1.5 g Aldehyd 1.62 g

¹⁰) Stoermer, B. 39, 2295 [1906].

reines Semicarbazon vom Schmp. 186° (cf. Stoermer, l. c.) erhalten. Die Ausbeute beträgt 93% der theoretischen.

0.1551 g Subst.: 20.4 ccm N (18°, 752 mm). — $C_{17}H_{19}ON_3$. Ber. N 14.95. Gef. N 14.96.

Oxydation des Di-*p*-tolyl-acetaldehyds.

1 g reiner Aldehyd, 4 g frisch gefälltes, feuchtes Silberoxyd und 2 ccm 96-proz. Alkohol wurden im zugeschmolzenen Rohr in einem siedenden Wasserbade 4 Stdn. erhitzt. Dann wurde das Gemisch mit verd. Salpetersäure zersetzt, die organische Säure mit Äther extrahiert und nach dem Abdestillieren des Äthers die Säure aus heißer Essigsäure umkrystallisiert. Der Schmp. 144° entsprach dem der Di-*p*-tolyl-essigsäure¹¹⁾. Es wurden 0.53 g der Säure erhalten (50% der theoretischen Ausbeute).

Das Calciumsalz dieser Säure wurde durch Umsetzen des Ammoniumsalzes mit Calciumchlorid dargestellt. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich beim Abkühlen in Form feiner Krystallnadeln ab. Das Salz krystallisiert gut aus heißem Alkohol.

Ca-Bestimmung in dem aus Wasser krystallisierten Salz: 0.1570 g lufttrocknes Salz verloren bei 130° 0.0100 g und gaben 0.0392 g $CaSO_4$.

$(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca + 2H_2O$. Ber. H_2O 6.49. Gef. H_2O 6.37.

$(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca$. Ber. Ca 7.72. Gef. Ca 7.84.

Isomerisation des Di-*p*-tolyl-acetaldehyds zu Desoxy-*p*-toluoin.

Zu allen Versuchen benutzten wir frisch destillierten Aldehyd vom Sdp.₁₇ 199.5°. Im Folgenden sind nur die besonders charakteristischen Versuche angegeben:

Versuch 1: Zu 20 ccm bis auf -15° abgekühlter konz. Schwefelsäure wurden tropfenweise unter Umrühren 1.5 g Aldehyd zugefügt. Die gelbbraune Flüssigkeit wurde 3 Stdn. bei -8° stehengelassen und hiernach auf Eis gegossen. Hierbei schied sich eine feste Substanz in Form kleiner Körnchen ab, welche mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers krystallisierte der Rückstand. Die erhaltene Substanz war schwach mit bräunlichem Öl verunreinigt. Sie wurde auf einer Tonplatte abgepreßt, mit Petroläther gereinigt und aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umgelöst. Bei der ersten Krystallisation erhielt man 1.26 g Substanz vom Schmp. 101–102°, die 84% der theoretischen Menge ausmachen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren schmolz die Verbindung, ebenso wie reines Desoxy-*p*-toluoin, bei 102°.

Versuch 2: 3.1 g Aldehyd wurden mit 60 ccm 60-proz. Schwefelsäure (3 Gew.-Tle. $H_2SO_4 + 2$ Gew.-Tle. H_2O) 3.5 Stdn. unter lebhaftem Umrühren im CO_2 -Strom in einem Ölbad (Temperatur des Bades 170°) bis zum Sieden des Gemisches erwärmt. Nach dem Abkühlen erstarrte die obere ölige Schicht zu Krystallen; diese Krystalle wurden mit Petroläther gewaschen und aus einem Gemisch von Äther + Petroläther und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 102°. Ausbeute 2.3 g Desoxy-*p*-toluoin (= 74% der Theorie).

Versuch 3: 2 g Aldehyd wurden 3 Stdn. mit 55 ccm 50-proz. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. $H_2SO_4 + 1$ Gew.-Tl. H_2O) in einem Ölbad (Temperatur des Bades 160°) im CO_2 -Strom unter Umrühren bis zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle ab; gleichzeitig war jedoch ein öliges Produkt entstanden, welches mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung reagierte. Das Erhitzen bis zum Sieden wurde deshalb

¹¹⁾ Fritsch, A. 306, 81 [1899].

noch 4 Stdn. fortgesetzt, doch auch hierbei verschwand das ölige Produkt nicht vollständig. Die Konzentration der Säure wurde jetzt bis auf 60% erhöht und das Erhitzen (Temperatur des Bades 170°) noch weitere 2 Stdn. fortgesetzt. Nunmehr erstarrte das Öl zu einer bräunlichen, krystallinischen Masse. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurden 1.6 g Desoxy-*p*-toluoin vom Schmp. 102° erhalten. Die Ausbeute betrug 80% der theoretischen.

Versuch 4: 2 g Aldehyd wurden mit 15 g eines Gemisches aus 1 Gew.-Tl. Wasser, 1.5 Gew.-Tln. Schwefelsäure und 2 Gew.-Tln. 96-proz. Alkohol 3.5 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr bis auf 126° erwärmt. Da keine wesentliche Veränderung des im Rohr enthaltenen Gemisches zu erkennen war, wurde das Ganze noch 4 Stdn. bis auf 145° erhitzt. Beim Abkühlen schied sich dann eine geringe Menge von Krystalltafeln ab, welche in der Flüssigkeit suspendiert waren. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen die Krystalle bei 176.5°. Bei der Einwirkung von Brom auf eine Kohlenstofftetrachlorid-Lösung der Substanz entstand das entsprechende Dibromid, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 207° zeigte. Hiernach ist beim Erhitzen des Di-*p*-tolyl-acetaldehyds mit alkoholischer Schwefelsäure *symm.* Di-*p*-tolyl-äthyl¹²⁾ entstanden, dessen Bildung wahrscheinlich so zu erklären sein dürfte, daß der Aldehyd durch den Alkohol zunächst zu β , β -Di-*p*-tolyl-äthylalkohol reduziert wurde, welcher alsdann, unter Wanderung von Tolyl, Wasser abspaltete: $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Die Hauptmenge der bei der Einwirkung von wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure auf den Di-*p*-tolyl-acetaldehyd entstandenen Produkte stellte eine ölige Masse dar, die nur sehr schwache Aldehyd-Reaktionen aufwies. Zum Nachweis des vermuteten Keton-Gehaltes wurde das Öl in Menge von 1.5 g mit alkoholischer Kalilauge (3 g KOH + 9 ccm 96-proz. Alkohol) 4 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr bis auf 140° erhitzt. Hierbei wurden Toluol, *p*-Tolyl-essigsäure und Spuren von Ameisensäure erhalten. Das Auftreten von Toluol und *p*-Tolyl-essigsäure bei dieser Spaltung beweist, daß der Di-*p*-tolyl-acetaldehyd unter der Einwirkung von Wasser, Alkohol und Schwefelsäure sich zu Desoxy-*p*-toluoin isomerisiert hatte.

Beim 3 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Chlorwasserstoff-gesättigtem Eisessig im zugeschmolzenen Rohr wurden 65% des Aldehyds unverändert zurückerhalten, während Desoxytoluoin nicht nachzuweisen war. Ein erheblicher Teil des Ausgangsmaterials war verharzt.

Zersetzung des Di-*p*-tolyl-acetaldehyd-Semicarbazon.

1.5 g vollständig reines Semicarbazon (Schmp. 186°) wurden 2 Stdn. mit 50-proz. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. H₂SO₄ + 1 Gew.-Tl. H₂O) in einem Ölbad (Temperatur des Bades 162°) unter Umrühren bis zum Sieden der Säure erhitzt. Nach dem Abkühlen krystallisierte die obere bräunliche Ölschicht teilweise. Die Krystalle wurden auf einer Tonplatte abgepreßt, mit Petroläther gewaschen und aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert. Bei der ersten Krystallisation wurden 0.93 g eines noch nicht vollständig reinen Produktes vom Schmp. 99.5–102° erhalten. Die Ausbeute betrug 73% der theoretischen. Nach einem zweiten Umkrystallisieren schmolz die Substanz bei 102°. Sie erwies sich vollständig

¹²⁾ Goldschmidt, B. 6, 1504 [1873].

identisch mit den auf anderen Wegen erhaltenen Präparaten von Desoxy-*p*-toluoin und gab mit diesem Keton auch keine Schmelzpunkts-Depression.

Desoxy-*p*-toluoin.

Das Keton wurde, wie schon erwähnt, von uns als Nebenprodukt bei der Reaktion zwischen *p*-Tolyl-magnesiumbromid und dem Äthylester der Äthoxy-essigsäure, sowie durch Isomerisation von Di-*p*-tolyl-acetaldehyd erhalten. Nach dem Umkrystallisieren zeigten reine Präparate den Schmp. 102° und auch die übrigen, bereits weiter oben bzw. in der Literatur¹³⁾ angeführten Eigenschaften des Desoxy-*p*-toluoins.

0.1270 g Sbst.: 0.3985 g CO₂, 0.0823 g H₂O. — 0.1107 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.0722 g H₂O.

C₁₀H₁₀O. Ber. C 85.71, H 7.14. Gef. C 85.57, 85.49, H 7.20, 7.25.

Beim 1-stdg. Erwärmen des Ketons mit einer entsprechenden Menge von salzsaurem Hydroxylamin und Soda im zugeschmolzenen Rohr auf 100° wurde das Oxim¹⁴⁾ erhalten. Schmp. 128° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol. Eine Mischprobe mit dem Oxim des Di-*p*-tolyl-acetaldehyds (Schmp. 126.5°) zeigte eine scharfe Depression des Schmelzpunktes.

0.1303 g Sbst.: 6.7 ccm N (17.5°, 780 mm). — C₁₆H₁₇ON. Ber. N 5.86. Gef. N 6.08.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Desoxy-*p*-toluoin.

2 g Keton (Schmp. 102°) wurden mit 3 g gepulvertem Kaliumhydroxyd und 9 ccm 96-proz. Alkohol im Rohr 4 Stdn. auf 138° erhitzt. Die erhaltene Masse wurde mit Wasser verdünnt, mit CO₂ neutralisiert und mit Äther extrahiert. Unter den neutralen Produkten der Reaktion wurden Toluol (Sdp. 110–111°) im Betrage von 0.4 g (Theorie 0.8 g) und eine geringe Menge (0.16 g) von unzersetztem Keton konstatiert. Dann wurden die Salze mit einer Mineralsäure zerlegt und die entstandene organische Säure mit Äther extrahiert. Man erhielt 0.54 g einer Säure (Theorie 1.3 g), welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmp. 91° der *p*-Tolyl-essigsäure aufwies.

Auch die Analyse des Calciumsalzes¹⁵⁾, welches durch Einwirkung der Säure auf fein zerstoßenen Marmor und Umkrystallisieren aus heißem Wasser gewonnen worden war, bestätigte, daß die aus Desoxy-*p*-toluoin erhaltene Säure die *p*-Tolyl-essigsäure ist.

0.1565 g lufttrocknen Salzes: 0.0254 g Verlust bei 120°, 0.0546 g CaSO₄.

(C₉H₉O₂)₂Ca + 3H₂O. Ber. H₂O 13.77. Gef. H₂O 13.73.

(C₉H₉O₂)₂Ca. Ber. Ca 11.83. Gef. Ca 11.90.

Diphenyl-acetaldehyd.

I. Darstellung nach Béhal und Sommelet (l. c.).

Zur Grignard-Lösung aus 40 g Magnesium und 262 g Brom-benzol wurde eine ätherische Lösung von 100 g Äthoxy-essigester zugegeben. Die erhaltene magnesiumorganische Verbindung wurde mit Eis und verd. Essigsäure zersetzt. Bei der fraktionierten Destillation wurden 97 g eines Produktes vom Sdp.₂₀ 189–191°, entsprechend 53% der theoretischen Ausbeute, erhalten. Nach Béhal und Sommelet siedet das Diphenyl-[äth-

¹³⁾ Stierlin, B. **22**, 383 [1889]; Buttenberg, A. **279**, 335 [1894]; Collet, Bl. [3], **17**, 509 [1897]; Curtius, J. pr. [2] **83**, 216 [1911].

¹⁴⁾ Buttenberg, l. c. ¹⁵⁾ Rädzischewsky, B. **15**, 1774 [1882].

oxy-methyl]-carbinol, d. i. der β -Äthyläther des α, α -Diphenyl-äthylen-glykols, $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$, unter 29 mm Druck bei 209—210°.

In einem Falle wurde diese Substanz mit Oxalsäure, im anderen mit verd. Schwefelsäure zersetzt.

I. 40 g Diphenyl-[äthoxy-methyl]-carbinol wurden mit 42 g kryst. Oxalsäure $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 120° erhitzt. Das erhaltene Produkt gab bei der Destillation unter 35 mm Druck 2 Fraktionen: 1. Sdp. 112—196° = 9 g; 2. Sdp. 196—197.5° = 34 g. Die zweite Fraktion lieferte bei nochmaligem Destillieren 27 g Substanz vom Sdp.₃₃ 193—194.5°. Das so erhaltene Produkt reagierte mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung und gab ein entsprechendes Oxim und Semicarbazon.

II. 55 g Diphenyl-[äthoxy-methyl]-carbinol wurden mit 20-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. bis zum Sieden erhitzt. Bei der darauf folgenden Destillation unter 33 mm Druck erhielt man 2 Fraktionen: 1. Sdp. 175—191° = 4.5 g; 2. Sdp. 191.5—193° = 31 g. Bei jeder Destillation hinterblieben kleine Reste einer Substanz, welche nach der Behandlung mit Äther ein krystallinisches Produkt (0.75 g) mit dem sehr breiten Schmelzintervall 133—176° lieferte.

Beim Aufbewahren während mehrerer Monate schied der nach beiden Methoden dargestellte Diphenyl-acetaldehyd eine in Äther sehr schwer lösliche, krystallinische Substanz (4.5 g aus 22 g Aldehyd) vom Schmp. 159—168° ab. Krystallinische, aus dem Diphenyl-acetaldehyd entstehende Substanzen finden sich schon mehrmals in der Literatur erwähnt¹⁶⁾. Die ölige Masse, die nach dem Entfernen der Krystalle hinterblieb, wurde mit überhitztem Dampf abdestilliert; sie erwies sich hierbei als sehr schwer flüchtig (während eines Tages gingen nur gegen 5 g über). So wurden zunächst 13 g vom Sdp.₂₃ 180—183° erhalten; diese lieferten dann bei wiederholten Destillationen 10 g eines Produktes, welches unter 23 mm Druck bei 185—186° siedete. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand wurde mit Äther extrahiert, nach dessen Abdampfen er ebenfalls krystallisierte. Das Produkt schmolz bei 159—168° und erwies sich als identisch mit der oben erwähnten Substanz, die sich aus dem Diphenyl-acetaldehyd abgeschieden hatte.

Die Analyse des Aldehyds (Sdp.₂₃ 185—186°), der durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde und im Folgenden als Präparat I bezeichnet sei, ergab folgende Resultate:

0.1390 g Sbst.: 0.4357 g CO₂, 0.0789 g H₂O.

C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.71, H 6.12. Gef. C 85.49, H 6.31.

Spez. Gew.: Sbst. 0° = 2.2371 g, Sbst. 20° = 2.2082 g.

H₂O 0° = 2.0046 g, H₂O 20° = 2.0019 g.

$d_0^{20} = 1.1160$, $d_{20}^{20} = 1.1031$, $d_4^{20} = 1.1010$.

Molekularrefraktion. Ber. M.-R. $[\bar{v}] = 60.2$ (Brühl-Conrad), 59.7 (Eisenlohr).

Gef. $n_D = 1.59624$, M.-R. = 60.6.[†]

Das Aldoxim wurde durch Einwirkung von überschüssigem salzsauren Hydroxylamin und Soda auf eine Lösung von 1 g Aldehyd in verd. Alkohol dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol wurden 0.96 g (Theorie 1.06 g) Oxim vom Schmp. 120° erhalten¹⁷⁾.

Das Semicarbazon¹⁸⁾ bildete sich leicht durch Einwirkung von Semicarbazid auf eine Lösung von 1 g Aldehyd in verd. Alkohol. Ausbeute 1.1 g (Theorie 1.24 g); Schmp. 160.5°.

¹⁶⁾ Breuer und Zincke, A. 198, 177; Weise, A. 248, 38.

¹⁷⁾ Béhal und Sommelet, l. c. ¹⁸⁾ Klages, B. 39, 1753 [1906].

II. Darstellung von Diphenyl-acetaldehyd aus Hydro-benzoin.

20 g Hydro-benzoin (Schmp. 134⁰) wurden mit 100 g krystallinischer Oxalsäure 4 Stdn. im Ölbad (Temp. des Bades 156⁰) erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde mit Äther extrahiert, mit Sodalösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation siedete es bei 184—186⁰ unter 20 mm Druck. Aus dem Rückstand der Destillation, der sich bei weiterem Erwärmen zersetzte, wurden Krystalle vom Schmp. 132⁰ erhalten. Eine Mischprobe dieser Krystalle mit dem dimeren Produkt aus Hydro-benzoin, welches Breuer und Zincke (l. c.) schon früher bei der Dehydratation von Hydro-benzoin erhalten haben, ergab keine Depression des Schmelzpunktes. Das flüssige Produkt siedete nach einer zweiten Destillation unter 24 mm Druck bei 188—188.5⁰. Die Ausbeute aus 10.5 g Diphenyl-acetaldehyd betrug 60% der theoretischen.

0.1073 g Subst.: 0.3365 g CO₂, 0.0599 g H₂O.

C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.71, H 6.12. Gef. C 85.53, H 6.20.

Spez. Gew.: Subst. 0⁰ = 2.2393 g, Subst. 20⁰ = 2.2112 g.

H₂O 0⁰ = 2.0046 g, H₂O 20⁰ = 2.0019 g.

$d_0^{20} = 1.1171$, $d_{20}^{20} = 1.1046$, $d_4^{20} = 1.1022$.

Molekularrefraktion. Ber. M.-R. $|\bar{v}|_6 = 60.2$ (Brühl-Conrad), 59.7 (Eisenlohr).

Gef. $n_D = 1.59369$, M.-R. = 60.35.

Die Reinheit dieses Präparates wurde unter denselben Bedingungen wie beim Präparat I durch die Darstellung des Oxims und Semicarbazons geprüft. Aus je 1 g Aldehyd entstanden 1.18 g Semicarbazon (Theorie 1.24 g) vom Schmp. 160.5⁰ und 0.99 g (Theorie 1.06 g) Oxim, welches bei 120⁰ schmolz.

Vergleich der Konstanten der beiden Präparate.

	Sdp. ° bei mm	Spez. Gew.	n_D
Präparat I	185—186 (23)	d_0^{20} 1.1160, d_{20}^{20} 1.1031, d_4^{20} 1.1010	1.59624
Präparat II	188—188.5 (24)	d_0^{20} 1.1171, d_{20}^{20} 1.1046, d_4^{20} 1.1022	1.59369
Klages	166 (9)		
Béhal und Sommelet	168—170 (10)	d_0^{20} 1.1187, d_{19} 1.1048	

Isomerisation des Diphenyl-acetaldehyds zu Desoxy-benzoin.

Versuch 1: 4 g Aldehyd (Präparat I) wurden zu einem bis auf —5⁰ abgekühlten Gemisch von 25 Gew.-Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Gew.-Tl. Wasser hinzugegeben. Das Gemisch erwärmte sich rasch bis auf 15⁰ und blieb dann einige Minuten bei 10⁰ stehen. Die braune Masse wurde auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche nach 9 Monaten teilweise krystallisierte. Die Krystalle wurden auf einer Tonplatte abgepreßt und dann mit Petroläther ausgewaschen, der sie sehr gut von Öl und Harz befreite. Hiernach wurde die Substanz aus einem Gemisch von Äther und Petroläther und schließlich aus 50-proz. siedenden Alkohol umkrystallisiert. Bei diesen Versuchen war die Ausbeute sehr gering, weil die Abkühlung während der Behandlung des Aldehyds mit der Schwefelsäure nicht genügend war. Es wurden 0.9 g Desoxy-benzoin vom Schmp. 59.5⁰ und 0.3 g nicht ganz reiner Substanz vom Schmp. 58⁰ erhalten.

Hier, wie auch bei anderen Versuchen, wurde das Keton teilweise in das entsprechende Oxim und Semicarbazon übergeführt.

Das Oxim entstand ziemlich leicht bei der Behandlung des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Alkohol. Es scheidet sich zunächst als ein Öl aus, erstarrt dann aber zu Krystallen. Nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol schmolz es bei 98° , wie für Desoxy-benzoin-Oxim in der Literatur¹⁹⁾ angegeben ist.

0.1302 g Sbst.: 7.5 ccm N (15° , 774 mm). $C_{14}H_{13}ON$. Ber. N 6.64. Gef. N 6.84.

Das Semicarbazon wurde durch Behandlung einer alkohol. Lösung des Ketons mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat erhalten; nach dem Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol schmolz es bei 135° , nach wiederholtem Schmelzen bei 148° . Gemäß den Angaben von Ramart-Lucas²⁰⁾ besitzt das Semicarbazon des Desoxy-benzoins dieselben Eigenschaften.

0.1038 g Sbst.: 14.8 ccm N (17.5° , 774 mm). — $C_{15}H_{15}ON_3$. Ber. N 16.60. Gef. N 16.72.

Versuch 2: Zu 20 ccm bis auf -12° abgekühlter Schwefelsäure wurden langsam, bei einer Temperatur von nicht über -10° , 3 g Diphenyl-acetaldehyd II unter Umrühren zugegeben. Es bildete sich eine dicke, gleichmäßig schwarze Flüssigkeit. Das Produkt wurde auf Eis gegossen, wobei sich eine gelbliche, feste Masse ausschied, die mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, welches bald krystallisierte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 2.4 g Desoxy-benzoin vom Schmp. 59.5° erhalten, die 80% der theoretischen Ausbeute entsprechen.

Versuch 3: Ein Gemisch von 5 g Aldehyd I und 100 ccm 55-proz. Schwefelsäure (11 Gew.-Tle. H_2SO_4 + 9 Gew.-Tle. H_2O) wurden $2\frac{1}{2}$ Stdn. im Ölbad (Temperatur des Bades 160°) unter Umrühren bis zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen bildete sich eine obere ölige Schicht. Das Sieden wurde dann noch 3 Stdn. fortgesetzt. In diesem Falle krystallisierte die obere Schicht teilweise. Nach Extrahieren mit Äther, Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde das ölige Produkt im Vakuum unter 17 mm Druck fraktioniert. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. Sdp. $165-185^{\circ} = 0.78$ g, 2. Sdp. $185-186^{\circ} = 3.2$ g, 3. harzartiger Rest = 1.1 g.

Die 2. Fraktion krystallisierte beim Stehen. Nach dem Umkrystallisieren wurden 3.2 g krystallinisches Produkt mit dem Schmp. 59.5° erhalten. Die Ausbeute an Desoxy-benzoin beträgt 64% d. Th. Das Oxim schmolz bei 98° , das Semicarbazon bei 135° .

Versuch 4: 4 g Aldehyd I und 75 ccm 65-proz. Schwefelsäure (13 Gew.-Tle. H_2SO_4 + 7 Gew.-Tle. H_2O) wurden 4 Stdn. unter Umrühren im Ölbad (Temperatur des Bades 175°) im CO_2 -Strom bis zum Sieden erhitzt. Die obere Schicht verharzte teilweise, schied jedoch Krystalle ab. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt, die feste Substanz abfiltriert, getrocknet, mit Petroläther von Öl befreit und aus Äther umkrystallisiert. So wurden 1.9 g Substanz vom Schmp. 59.5° gewonnen. Die ölige Masse, die nach dem Abdunsten des Petroläthers hinterblieb, wurde im Vakuum unter 16 mm Druck fraktioniert. Hierbei wurden 2 Fraktionen erhalten: 1. Sdp. $176-183^{\circ} = 0.2$ g Öl, 2. Sdp. $183-185^{\circ} = 0.8$ g Substanz, welche teilweise krystallisierte, 3. Rest 0.8 g. Die zweite Fraktion wurde durch Behandlung mit Semicarbazid-Lösung in das entsprechende Semicarbazon übergeführt. Nach 5 Tagen hatte sich ein Gemisch der Semicarbazone des Aldehyds und des Ketons gebildet. Dieses Gemisch zerfiel beim Umkrystallisieren in zwei Bestandteile: 1. vom Schmp. $134-150^{\circ}$, welcher zuerst krystallisierte, und 2. vom Schmp. $148-160^{\circ}$, welcher später krystallisierte. Das Verhältnis zwischen den beiden Anteilen war 3:2; 0.8 g Öl bestanden mitlin aus 0.48 g Keton und 0.23 g Aldehyd.

¹⁹⁾ Meyer und Oelkers, B. **21**, 1295 [1888]; Güntner, A. **252**, 69 [1889].

²⁰⁾ Ramart-Lucas, A. ch. [8] **30**, 376.

Zersetzung des Diphenyl-acetaldoxims.

1.3 g des Oxims (Schmp. 120⁰) und 75 ccm 50-proz. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. H₂SO₄ + 1 Gew.-Tl. H₂O) wurden unter Umrühren 2½ Stdn. im Ölbad (Temp. des Bades 168—171⁰) im CO₂-Strome bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbbraune Krystalle aus. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt, die feste Substanz abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst, mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Alkohol verdünnt und mit Semicarbazid-Lösung behandelt. Im Verlauf von 6 Tagen bildeten sich Krystalle. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurden 0.94 g reiner Substanz vom Schmp. 135⁰ (148⁰) erhalten. Eine Mischprobe mit dem Semicarbazon des Desoxy-benzoins ergab keine Depression des Schmelzpunktes. Die Ausbeute betrug 60% der theoretischen (Theorie 1.55 g). Unveränderter Aldehyd war weder als Oxim noch als Semicarbazon nachzuweisen.

174. K. v. Auwers und H. Stuhlmann:

Über die Isomerie-Verhältnisse in der Pyrazol-Reihe, VIII.: Über das 3(5)-Methyl-5(3)-phenyl-pyrazol.

(Eingegangen am 31. März 1926.)

Als diese Arbeit begonnen wurde, schien noch der Gegensatz zu bestehen, daß von den 1.3- und 1.5-Dialkyl-pyrazolen unter gewöhnlichen Bedingungen nur die ersteren existenzfähig seien, während die isomeren 1-Alkyl-3- und -5-phenyl-pyrazole ohne Schwierigkeit gewonnen werden konnten. Es war nun zu prüfen, wie sich die Verhältnisse gestalten würden, wenn in einem 1-Alkyl-pyrazol die 3- und 5-Stellung durch Methyl und Phenyl, also Radikale von verschiedenem elektrochemischen Charakter und ungleicher Valenzbeanspruchung besetzt sind. Zu diesem Zweck wurde das in der Überschrift genannte Pyrazol untersucht; die Frage, ob der Körper einer der beiden möglichen Strukturformeln entspricht oder ein Gemisch der tautomeren Formen ist, soll hier nicht berührt, und die Verbindung daher einfach als 3.5-Methyl-phenyl-pyrazol bezeichnet werden.

Der Körper und einige seiner Umwandlungsprodukte sind von Sjollem a¹⁾ dargestellt worden; soweit wir die Versuche dieses Forschers wiederholt haben, fanden wir im allgemeinen seine Beobachtungen bestätigt und haben sie zum Teil ergänzt (s. experimentellen Teil).

Besonders eingehend haben wir uns mit der Methylierung des Pyrazols befaßt. Sowohl beim Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr, als auch beim Kochen mit Jodmethyl und Natriummethylat in Methylalkohol entstehen zwei Dimethyl-phenyl-pyrazole nebeneinander, die sich leicht mit Hilfe ihrer Pikrate trennen lassen; denn das eine Salz — vom Schmp. 184⁰ — fällt auch aus verdünnten ätherischen Lösungen quantitativ aus, während man das Isomere — Schmp. 127⁰ — aus den Mutterlaugen gewinnt. Das Mengenverhältnis pflegt wie 3:1 zu sein.

¹⁾ A. 279, 248 [1894].