

Lösung so oft mit verd. Salzsäure durch, bis alles unverbrauchte Phenylhydrazin entfernt war, trocknete und leitete so lange Wasserstoff durch die Masse, bis der Äther verjagt war und der Index des Rückstandes sich nicht mehr änderte.

Das Reaktionsprodukt bildete ein gelbliches, zähes Öl, das an der Luft rasch dunkel wurde. — $d_4^{20} = 1.074$; $n_{D,20}^{20} = 1.5555$.

0.1922 g Sbst.: 20.1 ccm N (20°, 753 mm). — $C_{13}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 12.0. Gef. N 11.8.

Dimethyl-acetessigester-Phenyl-hydrason. Wurde analog der vorigen Verbindung dargestellt. Gelbes, zähes Öl, das an der Luft sich bald dunkel braunrot färbte. Seine Reinheit blieb ebenso zweifelhaft wie die des Monomethyl-Derivates.

$d_4^{20} = 1.061$; $n_{D,20}^{20} = 1.5342$.

0.1417 g Sbst.: 13.7 ccm N (18°, 757 mm). — $C_{14}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 11.3. Gef. N 11.0.

Marburg, Chemisches Institut.

159. Fritz Straus, Walther Heyn und Erich Schwemer¹⁾: Zur Kenntnis der Propiolsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 27. März 1930.)

Bei gelegentlichen Versuchen mit Propiolsäure²⁾ sind wir auf Unstimmigkeiten in der Bilanz der Umsetzungen gestoßen, die nur zu deuten waren, wenn die verwendete Säure stärker wasser-haltig war, als die physikalischen Konstanten des Präparats erwarten ließen. Die Propiolsäure besitzt als Anfangsglied in der Reihe der Acetylen-carbonsäuren auch für die allgemeine Systematik eine gewisse Bedeutung und ist deshalb auch sehr eingehend untersucht. Wir hielten es daher für notwendig, das Verhalten konzentrierter wäßriger Lösungen der Säure etwas genauer festzulegen. Es wird durch das Schmelzdiagramm auf S. 1087 dargestellt, das manches Überraschende zeigt.

Die Einzelwerte sind aus den Auftau-Kurven festgelegt, da das beendete Schmelzen sich durch sehr scharfe und reproduzierbare Knickpunkte abzeichnet. Die Abkühlungskurven erwiesen sich weit weniger brauchbar, da die Säure, besonders in der Nähe der eutektischen Punkte, starke Unterkühlung verlangt, jedesmaliges Impfen sich aber bei den sehr hygroskopischen Eigenschaften wenig empfiehlt; auch das Ende des Erstarrens zeichnet sich schlecht ab. Immerhin heben sich auch in den Abkühlungskurven die reinen Komponenten und die eutektischen Gemische durch den horizontalen Verlauf sehr deutlich heraus. Wir arbeiteten in geschlossener Apparatur mit elektromagnetischem Rührer und gingen von wasser-freier, bzw. späterhin hochkonzentrierter Säure aus, die wir durch eine entsprechend eingestellte Säure fortlaufend verdünnten. Der Verdünnungs-

¹⁾ Von Hrn. Schwemer sind die an das Kupfersalz der Säure anknüpfenden Versuche ausgeführt.

²⁾ Dargestellt nach F. Straus u. W. Voss, B. 59, 1681 [1926].

grad wurde jeweils durch Wägung bestimmt und nach einer Anzahl Messungen titrimetrisch kontrolliert. Messungsreihen mit verschiedenen Ausgangspunkten fügten sich gut ineinander.

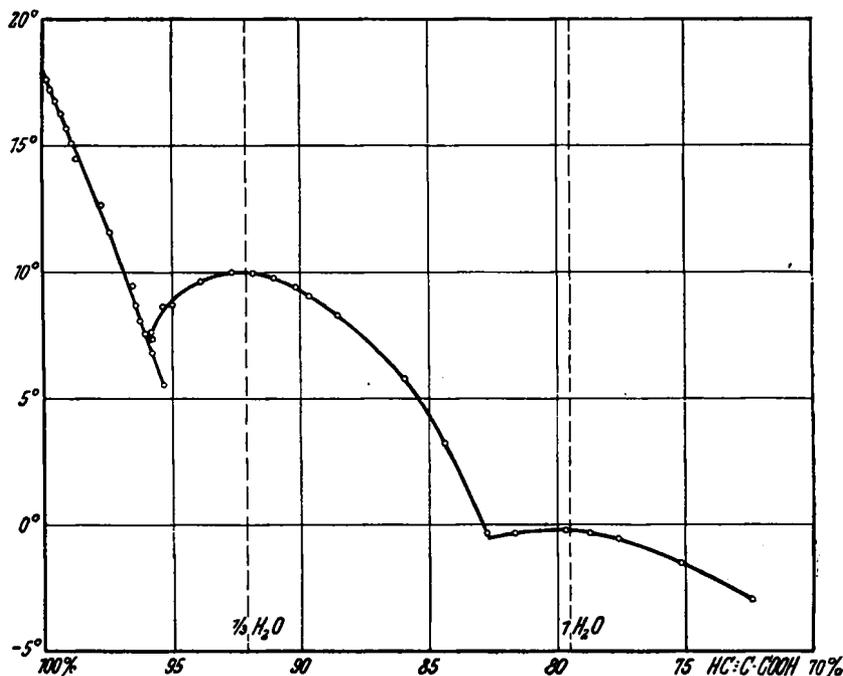


Fig. 1. Schmelzdiagramm Propiolsäure-Wasser.

Der Schmelzpunkt der wasser-freien Propiolsäure liegt demnach bei $+18^\circ$, also 9° über den bisher höchsten, in das Schrifttum übergegangenem Angaben. Für eine so lange bekannte und auch physikalisch so gut untersuchte Substanz ist diese starke Unstimmigkeit auffallend; sie wird aber verständlich bei den stark hygroskopischen Eigenschaften — die hochkonzentrierte Säure raucht an der Luft — und bei der ungewöhnlich steilen Neigung des linken Kurven-Astes. Die Lage der Punkte auf der Kurve und die angewandte experimentelle Sorgfalt machen es wenig wahrscheinlich, daß der neu ermittelte Wert noch einer in Betracht fallenden Korrektur nach oben bedarf; auf seine weitere Sicherung, etwa durch steigenden Zusatz von Propiolsäure-anhydrid, ist daher verzichtet worden.

Neben der wasser-freien Säure treten in dem untersuchten Bereich 2 Hydrate als weitere Komponenten auf: ein sehr eigentümliches Drittel-Hydrat $[3\text{HC:C.COOH} + \text{H}_2\text{O}]$ mit dem Schmp. $+10^\circ$, einer 92,1-proz. Säure entsprechend, und das Monohydrat mit einem Säure-Gehalt von 79,5% und dem Schmp. $-0,3^\circ$. Sie bedingen 2 eutektische Gemische A und B. Die beobachteten Unterschreitungen des Eutektikums A sind ebenfalls durch die Schmelzkurven festgelegt. Sie traten nur auf, wenn diese, in ihrer Zusammensetzung dem eutektischen Gemisch sehr nahe entsprechenden Säuren bei der Abkühlung mit wasser-freier Säure, nicht aber, wenn

die gleichen Säuren mit Krystallen des Drittel-Hydrats geimpft waren. Demnach dürfte es in diesen labilen Zustands-Gebieten überhaupt nicht zur Ausbildung eines Zwei-Phasen-Systems kommen, sondern sie sind vermutlich auf eine anomale Mischkrystall-Bildung zurückzuführen.

Äußerlich sind die drei Komponenten schon an ihrer Krystallform zu erkennen: die wasser-freie Säure scheidet sich in Blättern ab, das Drittel-Hydrat in Nadeln, der einzigen, bisher für die Säure beschriebenen Form, das Monohydrat bildet eine verfilzte, den Rührer stark hemmende Krystallmasse.

Der eigentümliche Verlauf der Schmelzkurve gibt nun ohne weiteres die Erklärung für die Beobachtungen, die zu der vorliegenden Untersuchung angeregt haben: Schon in dem engen Temperatur-Intervall von $+7^{\circ}$ bis $+10^{\circ}$ drängen sich mehr oder weniger vollständig erstarrte Schmelzen zusammen, die einem Wasser-Gehalt der Säure zwischen 97% und 87% entsprechen können, und die sich bei der üblichen Schmelzpunkts-Bestimmung nicht genügend voneinander abheben. Vergleicht man das Schmelzdiagramm der Propiolsäure mit dem der Essigsäure, das durch ein einziges Eutektikum zwischen den beiden Ausgangs-Komponenten charakterisiert ist, so wird seine komplizierte Gestaltung besonders auffällig; es wirkt sich hier wohl die größere Mannigfaltigkeit aus, die das ungesättigte Molekül für die Krystall-Gestaltung bietet.

Propiolsäure bildet mit Wasser kein konstant siedendes Gemisch, so daß die Säure durch Destillation entwässert werden kann. Wir fanden den Siedepunkt der wasser-freien Säure aber bei 12 mm zu 57° , also nicht unerheblich höher, als er von F. Straus und W. Voß¹⁾ angegeben ist (Sdp.₁₈ 52°); die ergänzenden Angaben im Versuchs-Teil geben mit der nun erkannten Unzuverlässigkeit des Schmelzpunktes die Erklärung, wieso die Möglichkeit unvollständiger Entwässerung damals unterschätzt werden konnte.

In jener Arbeit ist auch schon angedeutet, daß die Kombinationen der Propiolsäure mit 1- und 2-wertigem Kupfer noch manche Rätsel bergen. Wir interessierten uns zunächst für das echte Kupfersalz der Säure: zeigte es auch jenen seltsamen Zerfall in Pyridin nach dem Schema: $2(\text{R.C} \vdash \text{C} \cdot \text{COO})_2\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{R.C} \vdash \text{C.C} \vdash \text{C.R} + 2\text{R.C} \vdash \text{C.Cu}(\text{I}) + 4\text{CO}_2$, den der eine von uns vor Jahren bei der Phenyl-propiolsäure beobachtete⁴⁾, so würde er die Säure unmittelbar mit dem Di-acetylen verknüpfen. Aus wäßrigen oder alkoholischen Lösungen ist das Kupfersalz wegen seines leichten Übergangs in Acetylen-kupfer nicht zu isolieren, wohl aber kann man ihm bei Ausschluß hydroxyl-haltiger Lösungsmittel beikommen, wenn man z. B. die Säure in Äther mit einer benzolischen Lösung von Kupfer-acetessigester umsetzt oder, noch einfacher — wie wir zuletzt fanden —, sie im gleichen Lösungsmittel mit einem besonders präparierten Kupferhydroxyd in Reaktion bringt. Es existiert ein hellblaues, schön krystallisiertes Salz mit 4 Molekülen Krystallwasser und ein grünes, wasser-freies, beide, besonders das letztere, sehr wenig beständig und durch leichten Übergang in schwarzes

³⁾ a. a. O. Von den in der Arbeit beschriebenen Umwandlungen der Säure könnte höchstens die Esterifizierung durch einen evtl. Wasser-Gehalt beeinflusst worden sein (s. S. 1690 Anm.). Möglicherweise liegt hier die Erklärung für die schlechten Ausbeuten an Ester.

⁴⁾ F. Straus, A. 342, 194 [1905].

Cupri-acetylid gekennzeichnet. Immerhin sind sie haltbar genug, um mit Pyridin umgesetzt zu werden; sie haben aber die Erwartungen nicht erfüllt⁵⁾. Trotzdem ein schön krystallisierender Komplex mit Pyridin existiert und sogar isolierbar ist, ein Verhalten, das seinerzeit als Voraussetzung für die eigentümliche Reaktion angesprochen wurde⁶⁾, entsteht bei dem Zerfall, der im übrigen das gleiche äußere Bild bietet, neben Kohlendioxyd nur Acetylen, und auch bei der nachträglichen Säure-Zersetzung des entstandenen unlöslichen Acetylen-kupfers ist nicht mehr Di-acetylen nachzuweisen, das bei jeder Zersetzung von reinem Acetylen-kupfer⁷⁾ gebildet wird. Wie bestimmend das mit der Kombination $C:C.COOH$ verbundene Radikal R die Reaktion beeinflusst, ließ sich dann noch weiter bestätigen. Aus dem Kupfersalz der Tetrolsäure, $CH_3.C:C.COOH$, entsteht zwar auch überwiegend noch Allylen, es wird aber bereits von kleineren Mengen Dimethyldiacetylen begleitet. Erst beim heptin-carbonsauren Kupfer, $(CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C:C.COO)_2Cu$, tritt der Zerfall auch mengenmäßig in die oben gegebene Gleichung ein.

Eine ausgesprochene Äther-Löslichkeit, die uns seinerzeit schon beim phenyl-propionsauren Kupfer aufgefallen war, ist für alle diese Kupfer(II)-Salze der Acetylen-carbonsäuren charakteristisch, und zwar geht sie ihrer Löslichkeit in Wasser umgekehrt proportional; wir schätzen sie für das Salz der Propiolsäure auf 5–6 g, bei der Tetrolsäure auf 10–12 g und bei der Heptin-carbonsäure auf ca. 200 g im Liter.

Ganz merkwürdig ist das Verhalten der Propiolsäure gegen 2-wertiges Kupfer in stark alkalischer Lösung, wenn man z. B. ihre Lösung in 30-proz. Lauge mit einer ebenso stark alkalischen Auflösung von Kupferhydroxyd versetzt. Es tritt momentan Entfärbung, also Valenzwechsel des Kupfers, ein⁸⁾, und die farblose Lösung erstarrt zu einem Brei orangeroter, glänzender Krystalschuppen, die beim Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser sich vorübergehend lösen, um in Gestalt einer zweiten Kupferverbindung in grünlich-gelben, haarfeinen, voluminösen Nadeln wieder auszufallen. Ganz zweifellos bestehen hier enge Zusammenhänge (wenn nicht sogar Identität) mit jener orangegelben Kupferverbindung, die Baeyer⁹⁾ auf seinem Wege zur Diacetylen-dicarbonensäure durch Umsetzen der Säure in stark alkalischer Lösung mit gefällttem Kupferoxydul erhalten hat, und deren Beziehung zu der gleichfalls gelben, aber alkali-löslichen Fällung der Säure mit Ilosvay-Reagens¹⁰⁾ immer noch zu klären bleibt. Es war aber bei der Zersetzlichkeit der Verbindungen und bei den Bedingungen, unter denen sie hier entstehen, nicht möglich, hinter ihre Zusammensetzung zu kommen, und damit vor allem in den Mechanismus des Valenzwechsels des Kupfers Einblick zu gewinnen.

⁵⁾ Ein früherer Hinweis auf diese Versuche (B. 59, 1684 Anm. [1926]), der zu einem anderen Schluß kam, ist also durch die weitere Untersuchung nicht bestätigt worden.

⁶⁾ Von dieser Erwägung aus haben wir auch einige Versuche mit dem Nickelsalz der Säure ausgeführt; s. darüber im Versuchs-Teil.

⁷⁾ Noyes u. Tucker, Journ. Amer. chem. Soc. 19, 123 [1897]; ferner Straus u. Kolllek, B. 59, 1666 [1926].

⁸⁾ Bei der freiwilligen Zersetzung von propionsaurem Kupfer in wäBriger Lösung entsteht schwarzes Cupri-acetylid; das Kupfer bleibt also 2-wertig.

⁹⁾ B. 18, 677 [1885].

¹⁰⁾ B. 59, 1684 [1926].

Beschreibung der Versuche.

Darstellung wasser-freier Propiolsäure.

Die Entwässerung der Säure durch Destillation bietet, wie schon erwähnt wurde, keine Schwierigkeiten.

Um von ihrem Verlauf ein Bild zu geben, sei aus unseren Versuchen die Destillation von 26.1 g einer 54.19-proz. Säure herausgegriffen; das Bad wurde dabei 10° über dem jeweiligen Siedepunkt gehalten.

P	t	g	% Säure titriert:
17	—	0.7 *)	1.07
17	33—35	6.8	6.50
15.5	35—40	2.55	19.68
15.5	40—45	1.20	36.56
15.5	45—50	1.40	53.97
15.5	50—55	1.65	73.83
15.5	55—60	1.95	86.49
15.5	60—62	0.70	91.32
15.5	62—63	6.70	100.14
15.5	—65	1.70	99.44

*) Mit Kältemischung gekühlte Sicherheits-Vorlage.

Man muß also die entscheidende Fraktion nach unten sehr scharf abgrenzen. Praktisch wurden durch 1-maliges Fraktionieren aus einem gewöhnlichen Claisen-Kolben bei zahlreichen Destillationen zwischen 56% und 68% der vorhandenen Säuremenge als wasser-freie Säure erhalten. Sdp._{10,5} 54—55°, Sdp.₁₂₋₁₃ 57—58° (am abgekürzten Thermometer).

In ätherischer Lösung trocknet überschüssiges, stark geglühtes Natriumsulfat bei mehrtägigem Stehen ungefähr bis zum Wasser-Gehalt des Monohydrats (79.5%); die weitere Entwässerung durch Destillation wird durch Anwesenheit von Äther nicht beeinflusst. Eine 73.8-proz. Säure fanden wir bei gelegentlicher Prüfung mit Äther noch vollkommen mischbar.

Dichte und optische Konstanten sind mit dem folgenden Ergebnis neu bestimmt worden:

$$d_4^{15} \text{ 1.1435, } d_4^{20} \text{ 1.1380, } d_4^{25} \text{ 1.1325}^{11)}.$$

% Säure	n_D	n_B	n_Y
100	1.43064	1.44200	1.44864
<100*)	1.42963	1.44101	1.44766
90.3	1.42529	1.43593	1.44234
63.2	1.40638	1.41250	1.41771

bei 20°

*) Wasser-freie Säure, im Refraktometer mit etwas Wasser versetzt.

¹¹⁾ W. H. Perkin jr. u. Simonsen, Journ. chem. Soc. London **91**, 837 [1907], haben für d_4^{15} 1.1378, für d_4^{25} 1.1387 und für d_{25}^{25} 1.1301 angegeben. Unsere Werte geben bei entsprechender Umrechnung 1.1444 bzw. 1.1358. Darnach haben Perkin und Simonsen keine ganz wasser-freie Säure gemessen; darauf deuten auch ihre n -Werte, die ebenfalls etwas tiefer liegen, als von uns selbst bei 15° ausgeführte Bestimmungen.

$C_3H_2O_2$ \overline{M} (70.016)	$M\alpha$	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
Ber. ¹²⁾	15.451	15.753	15.925	0.299	0.465
Gef.	15.914	16.280	16.491	0.366	0.577
EM	0.463	0.527	0.566	0.067	0.112
$E\Sigma$	0.6613	0.7527	0.8084	22.41%	24.09%

Kupfersalze der Propiolsäure.

Geeignetes Kupfer(II)-hydroxyd erhält man, indem man das grüne basische Sulfat, wie es durch vorsichtigen Ammoniak-Zusatz aus siedender Sulfat-Lösung fällt, abtrennt, gut auswäscht und mit ca. 8-proz. Alkali kalt verrührt; das dunkelblaue Hydroxyd wird gut ausgewaschen, mit Alkohol und Äther getrocknet und sofort zur Umsetzung verwendet; im Vakuum getrocknete Präparate sind unbrauchbar. Man verdünnt ca. 85-proz. Säure mit dem 10-fachen Volumen Äther, trägt die äquivalente Menge fein gepulverten Hydroxyds unter gutem Schütteln allmählich ein und läßt an einem dunklen, kühlen Ort 1–2 Stdn. stehen; das Hydroxyd ist dann unter dem dunkel-grünblauen Äther in einen Brei hellblauer Nadelchen des Kupfersalzes verwandelt, die praktisch rein sind (Methode a); der Rest kann mit Petroläther gefällt werden. Abdampfen größerer Mengen der ätherischen Lösung ist auch im Vakuum ohne Zersetzung, die sich durch eine Verfärbung des ausgeschiedenen Salzes nach kobaltblau anzukündigen pflegt, nicht möglich. Wasser und Alkohol lösen blau, Äther grünblau. Das Salz ist nur etwa 24 Stdn. haltbar und sehr empfindlich; Licht, Wärme (schon Handwärme) und anhaftendes Lösungsmittel beschleunigen die Zersetzung zu schwarzem Cupri-acetylid stark. Berührung mit einem glühenden Draht bringt es mit grüner Flamme zur Verpuffung. Das gleiche Salz fällt, wenn man 1.6 g Kupfer-acetessigester in 50 ccm Benzol mit 1 g Säure in 50 ccm Äther langsam versetzt (Methode b); für größere Ansätze nicht geeignet.

Zur Analyse wurde das Salz aus viel Äther-Petroläther umkrystallisiert, durch freiwilliges teilweises Abdunsten einer ätherischen Lösung in möglichst großen Krystallen gewonnen und wenige Minuten im Vakuum getrocknet.

I. (Methode a): 0.2848 g Sbst.: 0.0665 g Cu. — II. (Methode b): 0.2174 g Sbst.: 0.0506 g Cu. — 0.2013 g Sbst.: 0.1912 g CO_2 , 0.0674 g H_2O .

$(C_3HO_2)_2Cu + 4H_2O$. Ber. C 26.31, H 3.68, Cu 23.23.

Gef. „ 25.91, „ 3.74, „ 23.35, 23.28.

Im Vakuum über Phosphorpentoxyd entsteht ein grünes, wasser-freies Salz, das beim Erwärmen sehr viel heftiger verpufft. Gewichtskonstanz ist in 1½–2½ Tagen erreicht; gegen Ende ist Vorsicht nötig, da das völlig entwässerte Salz bald unter Schwarzfärbung sich zu zersetzen beginnt.

0.6659 g Sbst. verloren 0.1700 g. Ber. für 4 H_2O 26.33 %, gef. 25.53:

I. 0.2482 g Sbst.: 0.0782 g Cu. — II. 0.2340 g Sbst.: 0.0732 g Cu.

$(C_3HO_2)_2Cu$. Ber. Cu 31.53. Gef. Cu 31.50, 31.28.

Aus der ätherischen Lösung des Kupfersalzes fällt mit Pyridin ein Komplex in hellblauen Flocken, der sich in überschüssigem Pyridin tiefblau löst und durch vorsichtigen Äther-Zusatz in hellblauen Nadeln zu erhalten ist.

¹²⁾ Atomrefractionen nach Ostwald-Luther, 4. Aufl., S. 752; der $H\alpha$ -Wert ist verdrückt; vergl. Ztschr. physikal. Chem. 75, 585 [1905]. Für \overline{M} sind folgende, von uns am Heptin neu bestimmte Werte zur Berechnung verwendet: \overline{M} 2.316; \overline{M} 2.431; \overline{M} 2.475.

Der Zerfall mit Pyridin setzte beim Übergießen des Salzes mit der 8-fachen Menge der Base mit lebhafter Gasentwicklung von selbst ein und wurde durch Erwärmen auf 80° beendet; nur der erwähnte Pyridin-Komplex verlangte Erwärmen schon zum Einleiten der Reaktion. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden mit Wasserstoff in Brom-Chloroform geleitet, die sich stets abscheidenden dunklen, unlöslichen Kupferverbindungen isoliert; sie lieferten mit warmer 2-proz. Salzsäure, neben dunklen Huminsubstanzen, weitere Gasmengen, die ebenfalls bromiert wurden (Zersetzung II). Die weitere Aufarbeitung entsprach sinngemäß den Angaben von Straus und Kolliek¹³⁾ über die Isolierung von Diacetylen-hexabromid. 11.2 g blaues Kupfersalz gaben 12.0 g = 0.84 Mol. Acetylen-tetrabromid und 2.6 g Kupferverbindungen, bei der Zersetzung II 3.0 g = 0.21 Mol. C₂H₂Br₄, 0.8 g = 0.03 Mol. Diacetylen-hexabromid und 1.2 g Huminsubstanz; das wasser-freie grüne Salz gab qualitativ die gleichen, aber auch quantitativ fast übereinstimmende Produkte.

Auch das Nickelsalz, das man durch Abdunsten der mit dem Metallhydroxyd neutralisierten wäßrigen Lösung der Säure im Vakuum in dunkelgrünen Krystallblättern erhält, und das ebenfalls ein zur Komplexbildung mit Pyridin neigendes Metall enthält, gab in Pyridin neben Kohlendioxyd nur Acetylen. Das Salz ist vollkommen beständig und zeigt, daß die Unbeständigkeit der Kupfersalze nicht auf dem Schwermetall-Charakter allgemein, sondern auf der spezifischen Affinität des 3-fach gebundenen Kohlenstoffs gerade zu diesem Metall beruht.

Zersetzung von methyl- und amypropionsäurem Kupfer.

5 g wasser-freies tetrolsaures Kupfer, dargestellt in wäßriger Lösung aus der Säure und Kupferhydroxyd und im Vakuum eingedampft, gaben mit Pyridin 5.8 g = 0.75 Mol. Allylen-tetrabromid (Sdp.₁₀ 110—130°), 0.2 g = 0.12 Mol. Dimethyl-diacetylen und 2.65 g unlösliche Kupferverbindung; aus der letzteren entstanden bei Zersetzung II 3.1 g = 0.4 Mol. C₃H₄Br₄ und Spuren des Diacetylens.

Die verwendete Amyl-propionsäure war aus Heptin-natrium (aus Heptin und Natrium-amid in Äther) mit Kohlendioxyd bereitet¹⁴⁾. Dauer der Umsetzung 24 Stdn. bei siedendem Äther. Sdp.₁₂ 132—134°. Das Kupfersalz bildet unlösliche grüne Flocken und ist durch doppelte Umsetzung in wäßriger Lösung leicht erhältlich. Über seine Äther-Löslichkeit s. im theoret. Teil; es kann direkt ausgeäthert werden. Das Salz (5 g = 2 Mol.) gibt mit Pyridin eine blaue Lösung, die unter Kohlendioxyd-Entwicklung sich rasch entfärbt und hellgelbes Heptin-kupfer (2.1 g = 1.84 Mol.) in krystalliner Form abscheidet; aus der Lösung waren 1.2 g = 0.86 Mol. Diheptin als farbloses, unter 0° erstarrendes Öl zu isolieren; seine Konstanten werden in anderem Zusammenhang mitgeteilt¹⁵⁾.

¹³⁾ B. 59, 1672 [1926].

¹⁴⁾ vergl. Moureu u. Delange, Bull. Soc. chim. France [3] 29, 655 [1903].

¹⁵⁾ Der Kohlenwasserstoff ist kürzlich von Grignard auf anderem Wege erhalten worden; vergl. C. 1929, I 1674.