

Dimeres Diphenyl-thioketen (IV).

a) 2 g Diphenyl-thion-essigsäure-phenylester (II) wurden im Kohlensäure-Strom 1 Stde. auf 280° erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisierte man die erstarrte Schmelze aus heißem Benzol um. Citronengelbe Nadelchen, Schmp. 257–258°. In der benzolischen Mutterlauge konnte man Phenol in Form von Tribrom-phenol (Schmp. 95°) nachweisen. — b) 1.2 g Diphenyl-dithio-essigsäure-phenylester (IIIa) wurden in einem Säbelkolben 1 Stde. auf 250° (Badtemperatur) erwärmt. In dem Säbel (Kühlung!) sammelte sich ein Öl, welches sich als Thio-phenol erwies; es wurde zur Identifizierung in Diphenyldisulfid übergeführt (Ausbeute 0.1 g). Im Kolben verblieb ein fester Rückstand, aus dem 0.4 g des dimeren Diphenyl-thioketens erhalten wurden. — c) 1.1-Diphenyl-2-mercapto-2-phenylmercapto-äthylen (III) wurde einer Wärme-Behandlung unterworfen, wie bei a) beschrieben. Auch hier wurden das dimere Diphenyl-thioketen und Thio-phenol erhalten.

Das dimere Diphenyl-thioketen wird aus Benzol in gelben Nadelchen vom Schmp. 257–258° erhalten. Schwerlöslich in Äther, Benzin, Alkohol, Benzol, leichter in Chloroform. Übergießt man es mit konz. Schwefelsäure, so nimmt diese nach kurzer Zeit eine blaue, später violette Farbe an. Sehr thermostabil und widerstandsfähig gegen hydrolytische Mittel, wie z. B. folgender Versuch zeigt: 0.5 g teils suspendiert, teils gelöst in einem Gemisch von 50 ccm Eisessig und 10 ccm konz. wäßriger Salzsäure wurden auf dem Wasserbade 5 Stdn. erhitzt: Es trat keine Veränderung ein.

4.656 mg Sbst.: 13.655 mg CO₂, 2.03 mg H₂O. — 8.965 mg Sbst.: 9.855 mg BaSO₄. — 0.0092 g Sbst. in 0.1490 g Campher: Δ = 6°.

C₂₈H₂₀S₂. Ber. C 79.94, H 4.80, S 15.25, M.-G. 420.
Gef. „ 79.99, „ 4.88, „ 15.10, „ 412.

420. Paul Schorigin, W. Issaguljanz, A. Gussewa, V. Ossipowa und C. Poljakowa: Über die Darstellung und Verarbeitung von Organomagnesiumverbindungen ohne Anwendung von Äther, I. Mitteil.: Über die Darstellung von β-Phenyl-äthylalkohol.

(Eingegangen am 25. August 1931.)

Seit der Entdeckung von Organomagnesiumverbindungen durch Hallwachs und Schafarik in Jahre 1859 und ihrer glänzenden Einführung in die organische Praxis durch Grignard haben bereits zahllose Untersuchungen in diesem Gebiete festgestellt, daß: 1. die Organomagnesiumverbindungen vom Typus MgR₂ unlöslich und für die Synthesen ungeeignet sind, 2. den individuellen Grignard-Verbindungen die Formel R.MgX zukommt, 3. diese Verbindungen nur in Gegenwart von absol. Äther (oder tert. Aminen) darstellbar sind. Unerwarteterweise erwiesen sich alle diese Schlußfolgerungen im Lichte neuerer Untersuchungen als nicht zutreffend.

Gilman¹⁾ hat die Verbindungen vom Typus MgR₂ durch Einwirkung von Mg auf HgR₂ dargestellt; sie lösten sich in absol. Äther und reagierten

¹⁾ Gilman (und Mitarbeiter), Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2328 [1927], 51, 3149 [1929].

mit Carbonylverbindungen in analoger Weise, wie gewöhnliche Grignard-Verbindungen. Jolibois²⁾ schlug vor, die Ätherate von R.MgX als MgR₁, MgX₂, 2(C₂H₅)₂O zu formulieren. Gilman und Brown³⁾ haben das Abdestillieren einer kleinen Menge Mg(CH₃)₂ beim Erhitzen von CH₃.MgCl im Hochvakuum beobachtet. W. Schlenk und Wilh. Schlenk jun.⁴⁾ haben in sehr anschaulicher Weise gezeigt, daß in Grignard-Lösungen ein Gleichgewicht: $2 R.MgX \rightleftharpoons MgR_2 + MgX_2$ besteht; sie haben nämlich entdeckt, daß beim Versetzen solcher Lösungen mit Dioxan R.MgX und MgX₂ in Form von Ätheraten (mit Dioxan) sich ausscheiden, MgR₂ aber in Lösung verbleibt. In einer Grignard-Lösung aus Brom-benzol ergab sich z. B. folgende Verteilung des Magnesiums auf die 3 Komponenten⁵⁾: 30% C₆H₅.MgBr, 35% Mg(C₆H₅)₂ und 35% MgBr₂.

Kleinfeller⁶⁾ hat gezeigt, daß in frisch dargestelltem Acetylen-bis-magnesiumbromid das Gleichgewicht im Laufe der Zeit ganz nach der rechten Seite sich verschiebt: $BrMg.C : C.MgBr \rightarrow MgC_2 + MgBr_2$. Gilman und Brown⁷⁾ haben Organomagnesiumverbindungen beim Erhitzen von C₆H₅.Cl mit Mg in zugeschmolzenen Röhren mit guter Ausbeute (ca. 85% d. Th.) erhalten; das Reaktionsprodukt erwies sich als löslich in absol. Äther und in einem Gemisch von Äther und Benzol; nach den Angaben von Gilman und Brown muß die erhaltene Organomagnesiumverbindung zwecks weiterer Verarbeitung aufgelöst werden, denn in festem Zustande soll sie kaum reaktionsfähig sein. Wilh. Schlenk jun.⁸⁾ schließlich wies nach, daß Alkyljodide, -bromide und -chloride in Benzol-Lösung mit Mg mit verschiedener Geschwindigkeit und wechselnder Ausbeute reagieren; dabei zeigte sich, daß Phenylhalogenide C₆H₅.X (auch CH₃.J) unter diesen Bedingungen überhaupt nicht merklich in Reaktion treten.

In Anbetracht dieser neuen, alle bisherige Ansichten über das Wesen und den Mechanismus der Grignard-Reaktionen umwälzenden Tatsachen, schien es uns verlockend, den letzten Schritt — die völlige Beseitigung von Äther — auch in der zweiten Phase — bei der Verarbeitung von fertigen Organomagnesiumverbindungen — zu versuchen; denn das Haupthindernis bei der Verwendung von Organomagnesiumverbindungen im Großbetrieb bestand immer in der Notwendigkeit der Verwendung von absol. Äther. Als erste Aufgabe dieser Art stellten wir uns die Darstellung von β-Phenyl-äthylalkohol aus billigem Chlor-benzol. Dieser Riechstoff wird fabrikmäßig gewöhnlich durch Reduktion von Phenyl-essigester in absol. Alkohol mit Natrium dargestellt; dieses Verfahren ist aber ziemlich umständlich, und darum strebt man seit langem danach, es durch bessere Methoden zu ersetzen⁹⁾.

Alle Versuche zur Darstellung größerer Mengen von Organomagnesiumverbindungen haben wir in einem eisernen, mit mechanischem Rührwerk versehenen Autoklaven ausgeführt; Magnesium-Späne wurden darin mit Chlor-benzol 3—3.5 Stdn. im Ölbad auf 160—165° (Temperatur des Bades) erhitzt. Der Druck steigt im Laufe der Reaktion bis auf 2.5 Atm.,

²⁾ Jolibois, *Compt. rend. Acad. Sciences* **155**, 353 [1912], **183**, 971 [1926].

³⁾ *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **48**, 1133 [1929]. ⁴⁾ *B.* **62**, 920 [1929].

⁵⁾ Wilh. Schlenk jun., *B.* **64**, 735 [1931]. ⁶⁾ Kleinfeller, *B.* **62**, 2736 [1929].

⁷⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 3330 [1930]. ⁸⁾ *B.* **64**, 739 [1931].

⁹⁾ *vergl. z. B. die neuen Patente der I.-G. Farbenindustrie: C. 1930, II 2053, 3082.*

fällt aber gegen das Ende der Einwirkung. Die Ausbeute an Organomagnesiumverbindungen wurde nach der Methode von Gilman¹⁰⁾ (durch Titration mit H_2SO_4) bestimmt. Die beste Ausbeute (70% d. Th., ber. auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, resp. 59%, ber. auf Mg) erhielten wir bei der Verwendung von 1 Gew.-Tl. Mg auf 4 Gew.-Tle. Chlor-benzol (auf 1 g-Atom Mg ca. 0.85 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$). Als Nebenprodukt entsteht dabei immer Diphenyl, und zwar bei Verwendung von relativ größeren Mengen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ in steigender Ausbeute:

das Gemisch von 1.5 g-Atom Mg mit 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ergab *) 8 % d. Th. Diphenyl,
das Gemisch von 1.2 g-Atom Mg mit 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ergab *) 14 % d. Th. Diphenyl,
das Gemisch von 1.0 g-Atom Mg mit 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ergab *) 16 % d. Th. Diphenyl.

*) ber. auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

Außer Diphenyl wurde aus dem Reaktionsprodukt in ziemlich kleiner Menge eine kristallinische Substanz vom Schmp. 209—211° isoliert, die wir später untersuchen werden.

Bei dieser Umsetzung haben wir auch den Zusatz von Katalysatoren, aber ohne besonderen Erfolg, geprüft; Jod (0.2 % vom Mg-Gewicht) beschleunigte zwar die Reaktion, ohne jedoch die Ausbeute zu vergrößern; außerdem war das Produkt dunkler gefärbt und backte mehr zusammen. Dimethyl-anilin (3%) verlangsamte sogar die Einwirkung: erst nach 4-stdg. Erhitzen auf 210° war die Reaktion beendet; die Ausbeute aber betrug nur 40 % d. Th. (ber. auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$).

Wir haben dann die Löslichkeit der erhaltenen Organomagnesiumverbindungen in verschiedenen Solvenzien angenähert bestimmt (durch Titration der gesättigten Lösungen nach der obenerwähnten Methode von Gilman):

Lösungs- mittel:	Löslichkeit (g in 100 ccm, ber. auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$)
Äther + Benzol (1:1)	17
Isoamyläther	16
Methyl-benzyl-äther	14.5
Äthyl-benzyl-äther	14
Benzol	3.6

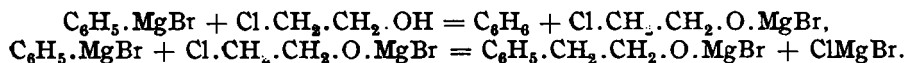
Die Löslichkeiten variierten etwas je nach den Reaktions-Bedingungen; z. B. zeigte ein bei höherer Temperatur (185°, anstatt 160°) hergestelltes Produkt bessere Löslichkeit in Benzol. Vielleicht wird diese Erscheinung durch die wechselnde Zusammensetzung der erhaltenen Organomagnesiumverbindungen bedingt. Diese Zusammensetzung wurde durch Ausfällen des in absol. Äther gelösten Produktes mit Dioxan bestimmt; der Betrag an organisch gebundenem Mg wurde vor dem Zusatz von Dioxan und nach dem Fällen durch Titration mit Schwefelsäure ermittelt; alle Operationen — das Ausfällen und die Filtration (durch ein Schott-Glasfilter) — wurden in einer Wasserstoff-Atmosphäre ausgeführt. Hierbei ergab sich, daß im Filtrat 60—70%¹¹⁾ des anfänglich vorhandenen organisch-gebundenen Mg in Form von $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in der Lösung verbleiben. Dies beweist also, daß bei unseren Bedingungen das Gleichgewicht: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{MgCl}_2$ nach rechts verschoben ist; die Lage des Gleichgewichtes entspricht

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 45, 150 [1923], 51, 1576 [1929].

¹¹⁾ Die Titration verschiedener Proben desselben Reaktionsproduktes gibt gut zueinander passende Resultate, die Produkte verschiedener Darstellungen zeigen aber größere Differenzen.

angenähert den von Wilh. Schlenk jun. mit $C_6H_5.MgBr$ gewonnenen Resultaten.

Nach der Feststellung der optimalen Bedingungen für die Herstellung von Organomagnesiumverbindungen haben wir den zweiten Teil unserer Aufgabe — die Darstellung von β -Phenyl-äthylalkohol ohne Anwendung von Äther — zu lösen versucht. Dabei wandten wir uns zur Kondensation von Organomagnesiumverbindungen mit Äthylenchlorhydrin; nach Grignard¹²⁾ vollzieht sich die Reaktion (mit $C_6H_5.MgBr$) in 2 Stufen, die zweite erst nach Abdestillieren des Äthers, beim Abtreiben des Benzols:

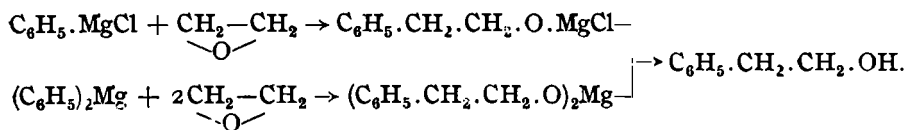


Da wir zum Teil mit höher siedenden Lösungsmitteln arbeiteten, so haben wir bei unseren ersten Versuchen das Lösungsmittel im Vakuum bei 70° abdestilliert; später zeigte sich aber, daß die Temperatur (70° , 100° , 130°) und das Abtreiben des Lösungsmittels ohne wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute an β -Phenyl-äthylalkohol sind. Die Natur des Lösungsmittels (Äther + Benzol, Methyl-benzyl-äther, Isoamyläther, Benzol) beeinflusste die Ausbeute ebenfalls nur unwesentlich; ohne besondere Bedeutung war ferner der Umstand, daß bei Verwendung von Benzol die Organomagnesiumverbindungen sich nur teilweise auflösten.

Die folgende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Ausbeuten (in % d. Th., ber. auf Äthylenchlorhydrin) von den relativen Mengen der einzelnen Komponenten (in Molen) und vom Lösungsmittel, dessen Volumen immer dasselbe blieb.

Mg	$C_6H_5.Cl$	$HO.CH_2.CH_2.Cl$	Lösungsmittel	β -Phenyl-äthylalkohol
1.2	1.0	0.36	Methyl-benzyl-äther	15 %
1.2	1.0	0.36	Benzol	18 %
1.2	1.0	0.27	Methyl-benzyl-äther	36 %
1.2	1.0	0.27	Benzol	38 %
1.2	1.0	0.18	Benzol	53 %
1.2	1.0	0.18	Isoamyläther	49 %

Da die Umsetzung mit Äthylenchlorhydrin 2 Mol. $C_6H_5.MgCl$ auf 1 Mol. des gebildeten Phenyl-äthylalkohols erfordert, so schien es uns zweckmäßiger, zur Ersparnis von Mg, Äthylenoxyd anzuwenden¹³⁾:



Das im Autoklaven dargestellte Reaktionsprodukt wurde mit trockenem Benzol versetzt und eine benzolische Lösung von Äthylenoxyd (von bekannter Konzentration) unter Eiskühlung und Umrühren allmählich zuge-

¹²⁾ Grignard, Ann. Chim. Phys. [8] 10, 27 [1907]; Houben, Arbeitsmethoden d. organ. Chem. 4, 800.

¹³⁾ Die Synthese primärer Alkohole, nach Blaise, Compt. rend. Acad. Sciences 134, 551 [1902].

fügt; nach dem Stehenlassen über Nacht bei Zimmer-Temperatur ist die Kondensation beendet. Die zweckmäßige Aufarbeitung des Produktes ergibt reinen β -Phenyl-äthylalkohol mit einer Ausbeute von ca. 70% d. Th. (ber. auf Äthylenoxyd).

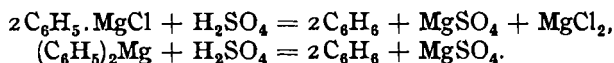
Dieses Verfahren zur Darstellung von β Phenyl-äthylalkohol ist wahrscheinlich das einfachste und billigste und auch im Großbetrieb bequem anwendbar; als Ausgangsmaterial verwendet man das billige Chlor-benzol, die erste Phase wird überhaupt ohne Lösungsmittel, die zweite ohne Verwendung von Äther durchgeführt; beide Phasen kann man in demselben Autoklaven ausführen. Der erhaltene β -Phenyl-äthylalkohol ist sehr rein und von ausgezeichnetem Geruch. Auch in vielen anderen Fällen, in welchen die Verwendung von Phenyl-magnesiumverbindungen notwendig ist, erscheint dieses Verfahren anwendbar. Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung und Untersuchung von Phenyl-magnesiumverbindungen.

In einem sorgfältig getrockneten, eisernen Autoklaven, der mit einem mechanischen Rührwerk versehen ist, erhitzt man ein Gemisch von 1 Gew.-Tl. Mg-Spänen mit 4 Gew.-Tln. trockenem Chlor-benzol 3—3.5 Stdn. auf 160—170° (Temperatur des Ölbad; Temperatur im Dampfraum des Autoklaven ca. 152°); wenn nach 40—50 Min. der Überdruck 1 Atm. erreicht, wird die Luft aus dem Autoklaven durch ein Ventil abgelassen. Der Druck steigt dann im Laufe der Reaktion bis auf 2.5 Atm., fällt aber gegen das Ende der Einwirkung auf 0. Das Produkt ist ein fester, hellgelber, mehr oder weniger lockerer Körper, je nach der Intensität des Rührens während der Einwirkung.

Zur quantitativen Bestimmung der entstandenen Phenyl-magnesiumverbindungen wurde das Produkt in einem Gemisch von absol. Äther und Benzol (1:1) gelöst (33 Gew.-Tle. Lösungsmittel auf 1 Gew.-Tl. Mg); nach 15—20-stdg. Stehenlassen wurden von der oberen, vollkommen klaren Schicht (ein Teil des Reaktionsproduktes — MgCl_2 und Kieselsäure — bleibt ungelöst) 10 ccm abpipettiert und in einem Kolben mit 125 ccm Wasser und 75 ccm 0.2-n. H_2SO_4 auf 70° erwärmt, dann wieder abgekühlt und der Überschuß an H_2SO_4 mit NaOH-Lösung zurücktitriert (Indicator: Phenolphthalein):



Die Ausbeute an Phenyl-magnesiumverbindungen erwies sich bei unseren Versuchen als ziemlich konstant: 69—70% d. Th., ber. als $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgCl}$ auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, resp. 59% d. Th., ber. auf Mg; den Überschuß an nicht in Reaktion getretenem Mg kann man leicht zurückgewinnen und zu demselben Zwecke von neuem benutzen.

Über die Löslichkeit des Reaktionsproduktes in verschiedenen Mitteln wurde bereits im theoretischen Teil berichtet. Die Zusammensetzung des Produktes wurde nach der Methode von Noller¹⁴⁾ bestimmt; die erhaltenen Resultate sind ebenfalls schon im theoretischen Teil angeführt.

¹⁴⁾ Noller, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 639 [1931].

2. Darstellung von β -Phenyl-äthylalkohol mit Hilfe von Äthylenchlorhydrin.

Das wie oben beschrieben erhaltene Produkt wurde mit trockenem Benzol versetzt (auf 1 Gew.-Tl. Mg 12 Gew.-Tle. Benzol), über Nacht stehen gelassen und dann Äthylenchlorhydrin unter Umrühren allmählich zugetropft (auf 1 Gew.-Tl. Mg 0.7 Gew.-Tle. Chlorhydrin). Die Reaktion verläuft unter Wärme-Entwicklung; man sorgt deshalb durch Wasser-Kühlung dafür, daß während dieser ersten Phase die Temperatur 35° nicht übersteigt. Die zweite Phase der Einwirkung vollzieht sich beim Abdestillieren des Benzols und dem darauffolgenden 1-stdg. Erwärmen auf $70-80^{\circ}$. Über die weitere Verarbeitung des Reaktionsproduktes und die Gewinnung des β -Phenyl-äthylalkohols vergl. weiter unten. Die Ausbeute von rohem (95-proz.) Phenyl-äthylalkohol beträgt ca. 53% d. Th. (ber. auf Äthylenchlorhydrin).

3. Darstellung von β -Phenyl-äthylalkohol mit Hilfe von Äthylenoxyd.

Der Unterschied von dem soeben beschriebenen Verfahren besteht darin, daß man zu dem mit Benzol versetzten Reaktionsprodukt, anstatt Äthylenchlorhydrin, eine benzolische Lösung von Äthylenoxyd¹⁵⁾ unter Eiskühlung zufügt (auf 1 Gew.-Tl. Mg 1.2 Gew.-Tle. Äthylenoxyd); dabei geht die Phenyl-magnesiumverbindung allmählich in Lösung. Diese ist aber ziemlich instabil und gelatiniert bisweilen schon bevor das Zutropfen von Äthylenoxyd beendet ist; dieser Umstand erschwert die Vollendung der Reaktion. Ihre Beendigung wird (nach 3-4 Stdn.) am Ausbleiben der Farbenreaktion mit Michlerschem Keton erkannt. Das Ganze bleibt dann bei Zimmer-Temperatur über Nacht stehen; am nächsten Tage wird das Lösungsmittel abgetrieben, der Rückstand mit verd. Schwefelsäure versetzt, die ölige Schicht abgetrennt und die wäßrige Lösung mit Toluol mehrmals ausgeschüttelt; dann wird das Toluol abdestilliert und der Rest, zusammen mit dem öligen Produkt, einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die Hauptfraktion geht unter 5 mm Druck bei $93-95^{\circ}$ über und enthält ca. 95% Phenyl-äthylalkohol (analytisch bestimmt durch Acetylierung). Die höher siedenden Fraktionen, deren Menge ca. $\frac{1}{4}$ der Hauptfraktion ausmacht, enthalten noch ca. 70% Phenyl-äthylalkohol (analytisch bestimmt durch Acetylieren).

Um das Produkt von beigemengtem Diphenyl vollkommen zu befreien, wurde der rohe (95-proz.) β -Phenyl-äthylalkohol durch Überführung in seine CaCl_2 -Verbindung gereinigt; dazu lösten wir ihn in Benzol, fügten fein gepulvertes, trocknes CaCl_2 hinzu und ließen das Gemisch im hermetisch verschlossenen Gefäß bei Zimmer-Temperatur über Nacht stehen; das feste

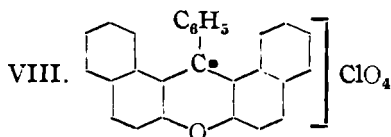
¹⁵⁾ Äthylenoxyd wurde gewonnen durch Erwärmen der käuflichen, 25.-proz., wäßrigen Lösung von Äthylenchlorhydrin unter Zutropfen von 40-proz. NaOH-Lösung auf $90-95^{\circ}$; das entweichende gasförmige Äthylenoxyd passiert zuerst einen Rückflußkühler, dann eine Waschflasche mit NaOH-Lösung und 2 Türme mit festem NaOH und KOH; schließlich wird es in abgekühltem, absolut trockenem Benzol aufgelöst. Der Gehalt der Lösung an Äthylenoxyd wurde durch den Zuwachs des Gewichtes bestimmt; wir benutzten Lösungen, die auf 1 kg Benzol ca. 600 g Äthylenoxyd enthielten. Die Ausbeute an Äthylenoxyd beträgt ca. 75 % d. Th.

Produkt wurde dann abfiltriert, mit Benzol gut ausgewaschen und schließlich mit Wasser zersetzt. Der Phenyl-äthylalkohol wurde mit Toluol ausgeschüttelt und im Vakuum destilliert. Diese Reinigungs-Operation ist mit einem Verlust von ca. 10% verbunden, das erhaltene Produkt ist aber von sehr hoher Qualität und ausgezeichnetem Geruch; der Gehalt an $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, analytisch bestimmt durch Acetylieren, übersteigt 99%; $Sdp_3 = 81^0$, $d^{15} = 1.0245$, $n_D^{20} = 1.5351$.

Berichtigungen.

Jahrg. 64 [1931], Heft 8, S. 2082, 121 mm v. o. lies „(Über Pyreniumsalze, XIX.)“ statt „(Über Pyreniumsalze, XIV.)“.

Jahrg. 64 [1931], Heft 8, S. 2083 muß Formel VIII. lauten:



Jahrg. 64 [1931], Heft 8, S. 2194 109 mm v. o. lies „Cyclohexanon“ statt „Cyclohexan“