

Der Methyl-orotsäure-methylester (0.3 g) erscheint hierbei in kleinen Prismen vom Schmp. 140--141° (korr.).

7.520 mg Sbst.: 12.450 mg CO₂, 2.658 mg H₂O. — 6.590 mg Sbst.: 0.857 ccm N (14°, 741 mm).

C₇H₈O₄N₂ (184). Ber. C 45.6, H 4.35, N 15.20. Gef. C 45.12, H 3.94, N 15.08.

Der Ester wird durch Kochen mit 2 ccm 30-proz. Natronlauge verseift und die freie Säure mit Salzsäure ausgefällt: Zugespitzte Prismen; Schmp. (unt. Zers., Berl-Block) 297° bzw. 310° (korr.); identisch mit der über den Methyl-harnstoff erhaltenen β-Methyl-orotsäure.

6.931 mg Sbst.: 1.020 ccm N (22°, 741 mm).

C₈H₈O₄N₂ (170). Ber. N 16.47. Gef. N 16.59.

Einwirkung von Dimethylsulfat: 3.5 g Orotsäure-äthylester werden in 120 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 1.5 g Natriumdraht versetzt. Es scheidet sich das Natriumsalz des Esters ab, das mit Äther gewaschen wird. Ausbeute 4.9 g. Diese werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 7.4 g Dimethylsulfat am Rückflußkühler im Wasserbade 1 Stde. erhitzt. Die Lösung färbt sich blau und wird dann farblos. Beim Erkalten bilden sich Krystalle (0.9 g). Verseift man 0.5 g dieses unreinen Esters mit 10 ccm 30-proz. Natronlauge, so fällt beim Ansäuern die β-Methyl-orotsäure in Nadeln aus. Schmp. (unt. Zers.) 310° (Berl-Block, korr.); Misch-Schmp. mit der über den Methyl-harnstoff bzw. mittels Diazomethans dargestellten Methyl-orotsäure unverändert.

7.544 mg Sbst.: 1.058 ccm N (24°, 752 mm).

C₈H₈O₄N₂ (170). Ber. N 16.47. Gef. N 15.95.

438. Harry Willstaedt: Über Brom-Addition an substituierte Zimtsäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1931.)

Die Erscheinung der sterischen Hinderung ist zuerst bei der Veresterung aromatischer Carbonsäuren und der Verseifung ihrer Ester beobachtet worden. An anderen Reaktionen, die zum Studium dieser Erscheinungen dienen, sind zu nennen: Anlagerungs-Reaktionen an Nitrile, Bildung von Chinon- und von Keton-oximen, Verhalten aromatischer Amine¹⁾. In der vorliegenden Mitteilung soll über den Einfluß der *ortho*-Substituenten auf den Verlauf der Brom-Addition bei verschiedenen substituierten Zimtsäuren berichtet werden.

Was die Natur der sterischen Hinderung anlangt, so hat schon früh V. Meyer²⁾ vermutet, daß der hindernde Einfluß der Substituenten von ihrer Raum-Erfüllung herrührt. Er hat seine Ansicht durch die Untersuchung der *o*-substituierten Fluor-benzoensäuren gestützt, z. B. der 2-Fluor-6-nitrobenzoensäure. Hier erfolgt die Veresterung leicht, wenn auch nicht ebenso leicht wie bei der unsubstituierten Säure. Steht an der Stelle des Fluors Chlor, Brom oder Jod, so tritt die typische Hinderung bei der Veresterung auf.

¹⁾ Über diese und andere Reaktionen vergl. man die Zusammenstellungen bei A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 377ff., und G. Wittig, Stereochemie, S. 337ff.

²⁾ B. 29, 839 [1896].

Daß dem Einfluß der räumlichen Größe der Substituenten eine unmittelbare Bedeutung für das Verhalten einer Verbindung zukommt, ist unterdessen ja auch in zahlreichen anderen Fällen erkannt worden. Es sei in diesem Zusammenhang an die besonders von Adams³⁾ bearbeiteten Biphenyl-Isomeren erinnert, sowie an die von E. Bergmann und Mitarbeitern⁴⁾ bezüglich der physikalischen Eigenschaften halogen-substituierter Benzole erhobenen Befunde.

Bei der Untersuchung der Brom-Addition an *ortho*-substituierte Zimtsäuren habe ich als Substituenten ebenfalls die Halogene gewählt. Bei der Zimtsäure selbst ist die Addition in wenigen Minuten vollständig. Die *o*-Fluor-zimtsäure benötigt etwa 1 Stde., die *o*-Chlor-zimtsäure etwa 1 Tag, die *o*-Brom-zimtsäure etwa 4 Tage und die *o*-Jod-zimtsäure ungefähr 8 Tage, um das entsprechende Dibromid zu bilden. Es besteht also eine mit der räumlichen Größe des *o*-Substituenten wachsende Hinderung der Brom-Addition⁵⁾. Ich habe auch begonnen, in 2.6-Stellung disubstituierte Zimtsäuren zu untersuchen. Es wurden zu diesem Zweck neu dargestellt: die 2-Chlor-6-fluor-zimtsäure und die 2.6-Dichlor-zimtsäure. Sie benötigen zur Brom-Addition über 4 Wochen. Die Hinderung ist hier, wie man sieht, von ganz anderer Größenordnung als bei den nur einfach *o*-substituierten Säuren.

Daß tatsächlich ein räumlicher Effekt vorliegt und nicht ausschließlich eine allgemeine Hemmung der Reaktionsfähigkeit durch die Substitution, konnte durch die Untersuchung einzelner in anderer Stellung halogen-substituierter Zimtsäuren gezeigt werden. So addieren *m*- und *p*-Chlor-zimtsäure im Verlauf von 2—3 Stdn. die theoretische Brom-Menge. Die Reaktionsfähigkeit ist also auch hier gegenüber der unsubstituierten Zimtsäure herabgesetzt, doch erfolgt die Reaktion immer noch beträchtlich schneller als bei der *o*-Chlor-zimtsäure.

Die bisherigen Bestimmungen der Additionsgeschwindigkeit haben durchaus qualitativen Charakter. In einer späteren Arbeit soll versucht werden, exakte kinetische Messungen anzustellen. Für diese Untersuchungen sollen auch die übrigen 2.6-disubstituierten Halogen-zimtsäuren dargestellt und untersucht werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchte ich auch an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung meinen wärmsten Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

o-Fluor-zimtsäure-dibromid.

Die Darstellung der *o*-Fluor-zimtsäure erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Griess⁶⁾: 3 g *o*-Amino-zimtsäure wurden diazotiert⁷⁾. Die filtrierte Diazo-

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1200, 2054, 2070, 4098, 4471, 5263 [1930], **53**, 343, 374 [1931]. Vergl. auch R. Kuhn, Vortrag auf dem Solvay-Kongreß, Brüssel 1931.

⁴⁾ E. Bergmann, Engel, Sándor, Ztschr. physikal. Chem. (B) **10**, 106—120 [1930].

⁵⁾ In einer während der Ausführung der vorliegenden Arbeit erschienenen Publikation haben E. Bergmann und Bondi (B. **64**, 1455, u. zw. S. 1459 [1931]) gezeigt, daß *o*-Chlor- und *o*-Brom-diphenyläthylen gegen Phosphorpentachlorid völlig resistent sind, während *o*-Fluor-diphenyläthylen mit Phosphorpentachlorid reagiert. Dieses Verhalten steht in gewisser Parallele zu dem der *o*-substituierten Zimtsäuren bei der Brom-Addition. ⁶⁾ B. **18**, 961 [1885]. ⁷⁾ Nach Gabriel, B. **15**, 2294 [1882].

lösung wurde in einer Platinschale mit 100 g 40-proz. Flußsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und 1 Stde. im Eisschrank belassen. Dann wurde filtriert, nachgewaschen, in Natriumcarbonat-Lösung gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Erkalten wurde die *o*-Fluor-zimtsäure mit verd. Salzsäure freigemacht, abgesaugt und aus verd. Methanol umkrystallisiert. Schmp. 175°.

0.5 g *o*-Fluor-zimtsäure werden in 50 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g Brom in Chloroform versetzt. Nach 1 Stde. ist Entfärbung eingetreten. Das Chloroform wird abgedampft. Der Rückstand wird aus Chloroform umkrystallisiert. Platte Nadeln. Schmp. 183°.

0.0645 g Sbst.: 4.00 ccm n_{10} -AgNO₃⁸⁾.

C₉H₇O₂FBr₂. Ber. Br 49.08. Gef. Br 49.56.

o-Chlor-zimtsäure-dibromid.

Die *o*-Chlor-zimtsäure wurde nach Stuart⁹⁾ aus *o*-Chlor-benzaldehyd¹⁰⁾, Malonsäure und Eisessig gewonnen.

2 g *o*-Chlor-zimtsäure werden in 150 ccm Chloroform suspendiert und mit 1 ccm Brom versetzt. Nach 1 Tage ist alles gelöst und die Flüssigkeit entfärbt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms und dem Umkrystallisieren des Rückstandes aus Chloroform erhält man gut ausgebildete, blitzende Nadeln vom Schmp. 183°.

4.119 mg Sbst.: 4.748 mg CO₂, 0.931 mg H₂O.

C₉H₇O₂ClBr₂. Ber. C 31.53, H 2.04. Gef. C 31.44, H 2.53¹¹⁾.

o-Brom-zimtsäure-dibromid.

Die Darstellung der *o*-Brom-zimtsäure erfolgte durch Schmelzen von aus *o*-Brom-benzaldehyd, Malonsäure und Eisessig nach Stuart¹²⁾ gewonnener *o*-Brom-benzal-malonsäure. Der *o*-Brom-benzaldehyd wurde aus *o*-Amino-benzaldehyd wie folgt erhalten: 4.5 g ganz frisch hergestellter *o*-Amino-benzaldehyd wurden unter Eis-Kühlung und Eis-Zusatz in konz. Salzsäure gelöst. Zu der roten Lösung wurde unter Kühlung auf 0° tropfenweise eine Lösung von 3.1 g Kaliumnitrit in möglichst wenig Wasser gegeben, wobei allmählich Farbaufhellung nach gelb eintrat. Die Diazolösung wurde langsam in eine auf dem Wasserbade erhitzte Kupferbromür-Lösung (dargestellt durch Kochen von 7.5 g Kupferspänen, 25.5 g Kupferbromid und 20 g Kaliumbromid in 150 ccm Wasser) eingegossen. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wurde sofort mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther abgetrennt, getrocknet und abgedampft, der Rückstand im Kohlensäure-Strom destilliert. Sdp. 230°. Ausbeute 3 g = 44% d. Th. Da sich der Aldehyd leicht an der Luft verändert, empfiehlt es sich, ihn möglichst bald weiter zu verarbeiten.

1 g *o*-Brom-zimtsäure wird in 75 ccm Chloroform suspendiert und mit einer Lösung von 1 g Brom in Chloroform versetzt. Nach 3 Tagen ist die ursprünglich rote Lösung nur noch hellgelb gefärbt. Abdampfen des

⁸⁾ Diese Analyse wurde nach einer abgeänderten Ausführung des Kalk-Aufschlusses nach Liebig durchgeführt, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 53, 144 [1888].

¹⁰⁾ Für die freundliche Überlassung von *o*-Chlor-benzaldehyd bin ich der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Direktionsabteilung Frankfurt a. M.-Höchst, zu größtem Dank verpflichtet.

¹¹⁾ Mikro-analyse Laboratorium Dr. M. Engel, Berlin.

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London 53, 141 [1888].

Chloroforms und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Chloroform liefert das Dibromid in Gestalt an den Enden abgeschrägter Stäbe.

5.191 mg Stbst.: 5.288 mg CO₂, 0.818 mg H₂O.

C₉H₇O₂Br₂. Ber. C 27.91, H 1.81. Gef. C 27.78, H 1.76.

o-Jod-zimtsäure-dibromid.

1.5 g o-Jod-zimtsäure¹³⁾ werden in 100 ccm Chloroform suspendiert und mit einer Lösung von 1 g Brom in Chloroform versetzt. Nach 8 Tagen ist die Flüssigkeit hell. Durch Abdampfen des Chloroforms und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Chloroform erhält man schöne Nadeln des Dibromids. Schmp. 186° unt. Zers.

5.441, 4.624 mg Stbst.: 4.892, 4.190 mg CO₂, 0.882, 0.739 mg H₂O.

C₉H₅O₂Br₂J. Ber. C 24.88, H 1.61. Gef. C 24.52, 24.71, H 1.81, 1.79.

2-Chlor-6-fluor-toluol.

50 g techn. Chlor-toluidin-Chlorhydrat-(1.2.6) werden in 200 ccm siedendem Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Umrühren zu einem Gemisch von Eis mit 100 ccm konz. Salzsäure gegeben, wobei reichliche Krystall-Ausscheidung erfolgt. Unter gutem Rühren und guter Außenkühlung läßt man eine Lösung von 17 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser zutropfen bis zur sofortigen Bläuung von Jodkalium-Stärke-Papier durch einen herausgenommenen Tropfen. Dabei entsteht allmählich eine klare, braune Lösung. Man gibt dann 150 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure zu, wobei die Masse in kurzer Zeit zu einem Brei des Diazoniumborfluorides erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit verd. Borfluorwasserstoffsäure, Alkohol und Äther nach. Dann wird das Salz über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 54 g = 80% d. Th. Zers.-Pkt. 141°. Die Zersetzung erfolgt in der von Schiemann¹⁴⁾ für die Darstellung von Fluorverbindungen angegebenen Weise. Sie geht ruhig unter starker Entwicklung von Borfluorid vor sich. Es destilliert eine rötlichviolette Flüssigkeit über. Zum Schluß steigert man die Temperatur des Heizbades auf 170°. Sowohl das Destillat, als auch der Kolben-Rückstand werden in Äther aufgenommen. Die ätherischen Lösungen werden 2-mal mit Natronlauge durchgeschüttelt und dann über Nacht in Berührung mit festem Natriumhydroxyd belassen. Dann wird der Äther abgedampft. Der Rückstand liefert nur einen ganz kleinen Vorlauf und geht dann konstant bei 153–154° über. Die Ausbeute beträgt 26 g aus 75 g Diazoniumborfluorid = 58% d. Th. Zur Analyse wird das Präparat nochmals destilliert.

Es gelang nicht, stimmende C-H-Werte zu erhalten, dagegen lieferte die Chlor-Bestimmung nach Carius den richtigen Wert.

0.1833 g Stbst.: 0.1795 g AgCl. — C₇H₆ClF. Ber. Cl 24.53. Gef. Cl 24.22.

2-Chlor-6-fluor-benzaldehyd: 15 g Chlor-fluor-toluol werden in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Dazu wird portionsweise eine Lösung von 40 g Chromylchlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Nach

¹³⁾ Bei der Darstellung der o-Jod-zimtsäure nach Gabriel u. Herzberg (B. 16, 2037 [1883]) ist es nicht nötig, das Diazoniumnitrat zu isolieren. Man kann zur filtrierten Diazo-zimtsäure-Lösung direkt Kaliumjodid-Lösung zufügen. Die Reinigung der Säure erfolgt durch Lösen in verd. Natriumcarbonat-Lösung und kurzes Kochen mit Tierkohle.

¹⁴⁾ Balz u. Schiemann, B. 60, 1786 [1927]; Schiemann, B. 62, 1794 [1929]; Schiemann u. Mitarbeiter, B. 62, 1805, 3055 [1929], sowie spätere Arbeiten.

2 Wochen wird der gebildete Niederschlag abgesaugt und in Wasser eingetragen. Nach beendetem Eintragen wird sofort die in der Lösung vorhandene Chromsäure durch Zufügen von schwefliger Säure zu Chromsalz reduziert. Der Aldehyd wird ausgeäthert. Nach dem Waschen der ätherischen Schicht mit Natriumcarbonat-Lösung und mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein Öl, das unter 20 mm Hg bei 104–105⁰ übergeht. Ausbeute 6 g.

Zur Analyse wurde das Semicarbazon des Aldehyds dargestellt: 1 g Aldehyd, 1 g Natriumacetat und 0.7 g Semicarbazid-Chlorhydrat werden in alkohol. Suspension kurz aufgeköcht. Die Flüssigkeit ist erst grau und undurchsichtig, dann tritt Farbumschlag nach rot ein. Beim Eingießen in Wasser entsteht ein weißer Niederschlag, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Nadeln, Schmp. 213⁰.

3.551, 4.148 mg Sbst.: 5.820, 6.743 mg CO₂, 1.140, 1.280 mg H₂O. — 2.460 mg Sbst.: 0.4194 ccm N (24⁰, 749 mm).

C₉H₇ON₃ClF. Ber. C 44.54, H 3.25, N 19.49.
Gef. „ 44.70, 44.33, „ 3.59, 3.45, „ 19.31¹¹⁾.

2-Chlor-6-fluor-zimtsäure: 3.5 g 2-Chlor-6-fluor-benzaldehyd, 3.5 g Malonsäure und 3.5 g Eisessig werden zusammen 6 Stdn. auf 100⁰ erhitzt. Man läßt über Nacht auskrystallisieren und saugt ab. Die Substanz wird dann im weiten Reagensglas über freier Flamme vorsichtig bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung erhitzt. Nach dem Erstarren löst man in heißer Sodalösung, filtriert und säuert nach dem Erkalten mit Salzsäure an. Die 2-Chlor-6-fluor-zimtsäure fällt rein weiß aus. Aus Methanol umkrystallisiert, bildet sie längliche, 6-eckige, oft gekreuzte Plättchen vom Schmp. 212⁰. Ausbeute 4 g.

3.557 mg Sbst.: 7.008 mg CO₂, 0.902 mg H₂O. — 2.800 mg Sbst.: 1.995 mg AgCl. C₉H₆O₂ClF. Ber. C 53.31, H 2.99, Cl 17.70. Gef. C 53.24, H 2.84, Cl 17.62¹¹⁾.

Versuche zur Brom-Addition zeigten, daß dabei nach 4 Wochen ein großer Teil der Säure noch unverändert ist.

2.6-Dichlor-zimtsäure.

Die Darstellung erfolgt völlig analog der der 2-Chlor-6-fluor-zimtsäure aus 2.6-Dichlor-benzaldehyd¹⁵⁾, Malonsäure und Eisessig. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bildet die Säure schöne Nadeln vom Schmp. 192–193⁰.

Die Säure wurde auch nach der üblichen Ausführung der Perkinschen Synthese dargestellt. Aus 27 g Dichlor-benzaldehyd, 30 g Essigsäure-anhydrid und 10 g wasser-freien Natriumacetat wurden nach 7-stdg. Erhitzen auf 180⁰ 6 g Dichlor-zimtsäure und erhebliche Mengen unveränderten Dichlor-benzaldehydes erhalten.

3.461 mg Sbst.: 6.322 mg CO₂, 0.914 mg H₂O¹¹⁾. — 0.1675 g Sbst.: 15.42 ccm n/10-AgNO₃⁹⁾.

C₉H₆O₂Cl₂. Ber. C 49.77, H 2.76, Cl 32.70. Gef. C 49.82, H 2.96, Cl 32.65.

2.6-Dichlor-zimtsäure-dibromid: 2 g 2.6-Dichlor-zimtsäure werden in 100 ccm Chloroform suspendiert. Nach dem Zufügen von 1.6 g Brom läßt man bis zur Entfärbung stehen, was etwa 6 Wochen in Anspruch nimmt. Das Chloroform wird abgedampft. der Rückstand aus Chloroform

¹⁵⁾ Ich möchte der Firma J. R. Geigy A.-G., Basel, für die bereitwillige Überlassung von 2.6-Dichlor-benzaldehyd auch hier meinen besten Dank aussprechen.

umkrystallisiert. An den Enden abgeschrägte Prismen. Schmp. 192⁰. Misch-Schmp. mit 2.6-Dichlor-zimtsäure (Schmp. 192⁰) 150—155⁰.

4.682, 5.330 mg Sbst.: 4.839, 5.530 mg CO₂, 0.836, 0.993 mg H₂O.

C₉H₆O₂Cl₂Br₂. Ber. C 28.65, H 1.59. Gef. C 28.19, 28.30, H 2.00, 2.08.

m-Chlor-zimtsäure-dibromid.

Die *m*-Chlor-zimtsäure wurde analog wie die *o*-Verbindung erhalten. Zu einer Lösung von 0.5 g *m*-Chlor-zimtsäure in 75 ccm Chloroform gibt man 0.5 g Brom. Nach 3 Stdn. ist Entfärbung eingetreten. Man dampft das Chloroform ab und krystallisiert den Rückstand aus Chloroform um. Quadern. Schmp. 183⁰.

4.505 mg Sbst.: 5.204 mg CO₂, 0.925 mg H₂O¹¹⁾.

C₉H₆O₂ClBr₂. Ber. C 31.53, H 2.04. Gef. C 31.50, H 2.35.

p-Chlor-zimtsäure-dibromid.

Die Darstellung der *p*-Chlor-zimtsäure erfolgte analog der *o*-Verbindung, die ihres Dibromids analog dem *m*-Chlor-zimtsäure-dibromid. Die Entfärbung der Lösung ist schon nach 2 Stdn. beendet. Aus Chloroform erhält man gut ausgebildete Nadeln. Schmp. 191⁰.

4.450 mg Sbst.: 5.153 mg CO₂, 0.910 mg H₂O¹¹⁾.

C₉H₆O₂ClBr₂. Ber. C 31.53, H 2.04. Gef. C 31.58, H 2.29.

439. Harry Willstaedt: Über substituierte Phenyl-styryl-carbinole.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1931.)

H. Burton¹⁾ hat bei der Einwirkung von *p*-Anisyl-magnesiumbromid auf Zimtaldehyd nur ein öliges Produkt erhalten. Ebenso haben früher Burton und Ingold²⁾ aus *p*-Chlorphenyl-magnesiumbromid und Zimtaldehyd keine feste Verbindung gewinnen können. Die Autoren führen ihre Ergebnisse auf die Beweglichkeit der Gruppe X im System R.CH(X).CH:CH.R' zurück, die eine Isomerisierung zu R.CH:CH.CH(X).R' veranlaßt, so daß nur Gemische von Isomeren entstehen.

Bei Versuchen zur Darstellung substituierter Allene habe ich die Einwirkung von substituierten Organomagnesiumverbindungen auf Zimtaldehyd ebenfalls untersucht, und zwar habe ich mit *p*-Anisyl- und *p*-Bromphenyl-magnesiumbromid gearbeitet. Bei der Aufarbeitung der Grignard-Ansätze ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erhielt ich ebenfalls nur ölige, ohne Zersetzung nicht destillierbare Substanzen. Verfährt man aber in der im experimentellen Teil angegebenen, schonenden Weise, so gelingt es, neben öliker Substanz auch eine gewisse Menge an gut krystallisierenden Verbindungen zu fassen. Die Analysen stimmen auf die erwarteten Carbinole. Vom Anisyl-styryl-carbinol wurde zur Charakterisierung der *p*-Nitro-benzoessäure-ester dargestellt. Mit konz. Schwefelsäure geben die Carbinole halochrome Färbungen. Aus den bei der Auf-

¹⁾ Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2, 61 [1930]; C. 1930, II 3020.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 904.