

MR = 32.74, ber. für C_7H_{14} 32.33 (Inkrement 0.41). Der Kohlenwasserstoff reduzierte alkalische Permanganat-Lösung nicht.

0.1273 g Sbst.: 0.3990 g CO_2 , 0.1661 g H_2O .

C_7H_{14} . Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.48, H 14.60.

Er unterschied sich ziemlich merklich durch seine physikalischen Eigenschaften sowohl von Propyl-cyclobutan als auch von 1.2-Dimethyl- und 1.1-Dimethyl-cyclopentan, die von Kishner durch verschiedene Umwandlungen aus dem Dimethyl-cyclobutyl-carbinol dargestellt worden sind. Dies ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

	Sdp.	n_D	d	MR	
				Gef.	Ber.
Isopropyl-cyclobutan ..	90.5—91.5° (750 mm)	1.4125 (14.5°) 1.4096 (19°)	0.7464 ($\frac{14}{15}$)	32.74	32.33
Propyl-cyclobutan ¹³⁾ ..	99—100° (736.2 mm)	1.4119 (19°)	0.7440 ($\frac{14}{15}$)	32.80	32.33
1.2-Dimethyl-cyclopentan ¹⁴⁾ ..	92.7—93° (762 mm)	1.4126 (20°)	0.7534 ($\frac{14}{15}$)	32.42	32.33
1.1-Dimethyl-cyclopentan ¹⁵⁾ ..	88° (762 mm)	1.4131 (20°)	0.7547 ($\frac{14}{15}$)	32.39	32.33

174. B. A. Kasansky, A. F. Plate und K. M. Gnatenko: *Synthese einiger monosubstituierter Cyclopentan-Homologen mit verzweigten Seitenketten.*

[Aus d. Zelinsky-Laboratorium für organ. Chemie d. Moskauer Staats-Universität.]
(Eingegangen am 7. März 1936.)

Monosubstituierte Cyclopentan-Homologe mit einer verzweigten Seitenkette von nebenstehender Struktur sind in der Literatur nur in geringer Zahl und höchst unvollständig beschrieben worden. Eisenlohr¹⁾ gibt die physikalischen Eigenschaften des aus Cyclopentanon mittels der Grignard-Reaktion synthetisierten Isopropyl-cyclopentans an. Hierzu muß bemerkt werden, daß alle physikalischen Konstanten des *n*-Propyl-cyclopentans, das in derselben Arbeit beschrieben und auf gleiche Weise dargestellt wurde, vollständig mit denen der Isopropyl-Verbindung zusammenfallen, obwohl die verschiedenen Strukturen der Seitenketten beider Kohlenwasserstoffe einen gewissen Unterschied in ihren Eigenschaften, und vor allem in ihrem Siedepunkt bedingen müßten. Für *n*-Propyl-cyclopentan gibt Eisenlohr: Sdp. 129.5°, $n_{D}^{20} = 1.4247$, $d_4^{20} = 0.7718$, für Isopropyl-cyclopentan: Sdp. 128—129°, $n_{D}^{20} = 1.4247$, $d_4^{20} = 0.7717$ an.



¹³⁾ B. **60**, 1101 [1927].

¹⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1014 [1908].

¹⁵⁾ *ibid.* **40**, 1007 [1908], vergl. auch **45**, 979 [1913].

¹⁾ C. **1926** I, 75.

Willstätter²⁾ hat ein sek. Butyl-cyclopentan beschrieben, das er durch Hydrieren von Methyl-äthyl-fulven in essigsaurer Lösung bei Zimmer-Temperatur in Anwesenheit von Platinschwarz erhalten hatte. Von den physikalischen Konstanten dieses Kohlenwasserstoffs werden der Sdp. (152—154°) und das spez. Gewicht ($d_4^{20} = 0.810$) angeführt. Meerwein³⁾ erhielt das Δ^1 -Isopropyl-cyclopentan durch Dehydratation von 1-Isopropyl-cyclopentanol-(1) mit Hilfe von Zinkchlorid. Bei der trocknen Destillation von Cyclopentenyl-isobuttersäure erhielt Wallach⁴⁾ ein Gemisch von Isopropyl-cyclopentan und Isopropyliden-cyclopentan unter bedeutendem Vorwiegen des letzteren.

Diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden nicht weiter hydriert und ein gesättigtes Isopropyl-cyclopentan nicht dargestellt.

Mit den angeführten Arbeiten ist alles erschöpft, was von den Cyclopentan-Homologen der oben gegebenen Struktur bekannt ist. Diese Kohlenwasserstoffe haben jedoch ein bestimmtes Interesse, da man mit ziemlicher Gewißheit auf das Vorkommen von Verbindungen ähnlicher Struktur unter den cyclischen Kohlenwasserstoffen des natürlichen Erdöls rechnen kann. Außerdem bedarf die gar nicht lange Reihe von monosubstituierten Cyclopentan-Homologen einer Erklärung durch neue Vertreter mit verschiedener Struktur. Deshalb schien es uns zweckmäßig, einige Kohlenwasserstoffe der oben beschriebenen Struktur mit genügend bestimmten Konstanten zu erhalten. Die gewöhnliche Darstellung der monosubstituierten Cyclopentane, nämlich ihre Synthese aus Cyclopentanon und einem entsprechenden Halogenalkyl nach Grignard über einen tertiären Alkohol und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff gibt in diesem Falle, wie es scheint, keine günstigen Resultate. Dieselbe Beobachtung machte Meerwein⁵⁾; er konstatierte, daß die Synthese von 1-Isopropyl-cyclopentanol-(1) nach Grignard mit sehr schlechter Ausbeute verläuft und zu einem unreinen Produkt führt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch mehrmals im Zelinsky-Laboratorium gemacht⁶⁾. Deshalb wählten wir als Ausgangsprodukt Dimethyl-, Methyl-äthyl-, Diäthyl- und Diphenyl-fulven, die wir einer Hydrierung bei verschiedenen Verhältnissen unterwarfen, — nämlich in Anwesenheit von Platin oder Palladium in alkoholischer oder essigsaurer Lösung in der Kälte und ohne Druck und, außerdem, in Anwesenheit von auf Bimsstein reduziertem Nickel in einem Autoklaven unter Druck und bei erhöhter Temperatur (100—120°).

Aus den ersten drei Fulvenen erhielt man Grenzkohlenwasserstoffe in Ausbeuten, die 50% nicht überschritten. Nach Entfernung des Lösungsmittels ließ sich die Isolierung der Kohlenwasserstoffe nur durch fraktionierte Destillation und wiederholtes Kochen mit Natrium und Behandeln mit konz. Schwefelsäure in der Kälte erreichen. Nur so wurden genügend einheitliche Kohlenwasserstoffe erhalten, wie man aus ihren physikalischen Konstanten ersehen kann.

Diphenyl-fulven bindet ziemlich leicht 2 Wasserstoff-Moleküle; das dritte wird dagegen nur sehr langsam aufgenommen. Deshalb erschien es zweckmäßig, etwas mehr als 2 Wasserstoff-Moleküle in Anwesenheit eines

²⁾ B. 46, 525 [1913].

³⁾ A. 405, 156 [1914].

⁴⁾ A. 353, 307 [1907].

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen von A. M. Rubinstein u. E. M. Tarassowa.

Katalysators zu binden und dann das erhaltene Tetrahydro-fulven mit einer Beimengung von etwas völlig hydriertem Kohlenwasserstoff der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auszusetzen. Unter diesen Bedingungen wurde Hexahydro-fulven oder Diphenyl-cyclopentyl-methan erhalten. Bei der Hydrierung von Diphenyl-fulven in Anwesenheit von Platin oder Palladium in alkohol. Lösung bindet sich das erste Wasserstoff-Molekül sehr rasch, das zweite etwas langsamer und das dritte, wie schon oben erwähnt, sehr träge, mit erlöschender Geschwindigkeit. Nach der Bindung des ersten Wasserstoff-Moleküls verschwindet die rote Färbung des Fulvens; das Ende der Reaktion mit dem zweiten Molekül H_2 kann man ziemlich deutlich nach dem Geschwindigkeits-Abfall der Hydrierung feststellen. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß die drei Doppelbindungen des Diphenyl-fulvens den Wasserstoff nicht gleichzeitig, sondern aufeinanderfolgend binden. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, die Reihenfolge dieser Reaktionen klarzulegen. Es ließ sich aber ein Kohlenwasserstoff, der 4 Atome Wasserstoff mehr enthält als das ursprüngliche Fulven, also eines von den Zwischenprodukten der Hydrierung, isolieren. In essigsaurer Lösung wird eine solche aufeinanderfolgende Bindung von Wasserstoff an die drei Doppelbindungen des Diphenyl-fulvens nicht beobachtet. Dort fällt die Hydrierungs-Geschwindigkeit, die zu Anfang sehr groß ist, schnell ab, aber die Hydrierungskurve hat einen gleichmäßigen Verlauf ohne scharfe Biegungen. Auch die für Diphenyl-fulven charakteristische Färbung der Lösung verschwindet hier nicht nach der Anlagerung des ersten Wasserstoff-Moleküls.

Bei den übrigen untersuchten Fulvenen wurden keine scharfen Unterschiede der Bindungs-Geschwindigkeit bei den drei Wasserstoff-Molekülen beobachtet; augenscheinlich ist die stufenweise Wasserstoff-Anlagerung für Diphenyl-fulven charakteristisch. Möglicherweise hängt sie von der Gegenwart der beiden, sich an eine semicyclische Doppelbindung anschließenden Phenylgruppen ab. Die Hydrierungs-Kinetik der Fulvene wird von uns zur Zeit studiert.

Nach ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich die von uns erhaltenen vollständigen Hydrierungsprodukte von Fulvenen nicht besonders von ihren in der Literatur beschriebenen Isomeren mit unverzweigter Kette. In ihrem chemischen Charakter weisen sie eine völlig gesättigte Natur auf, sie reagieren weder mit konz. Schwefelsäure in der Kälte, noch mit alkalischer Permanganat-Lösung.

Beschreibung der Versuche.

Isopropyl-cyclopentan.

Als Ausgangsprodukt verwendeten wir ein Dimethyl-fulven, das aus Cyclopentadien und Aceton nach Thiele⁷⁾ erhalten worden war. Nach zweimaliger Destillation im Vakuum (Sdp.₁₂ 45—47°) wurde es auf verschiedene Weise hydriert. Die Hydrierung in der Kälte in alkohol. Lösung nach Ginsberg⁸⁾ in Anwesenheit von palladiertem Nickel verlief ziemlich langsam. Bei der Abscheidung des Kohlenwasserstoffs durch Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser bildeten sich recht beständige Emulsionen, was zu

⁷⁾ B. 33, 671 [1900].

⁸⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 62, 1391 [1930].

einem teilweisen Verlust des Kohlenwasserstoffs führte. Deshalb wandten wir endlich folgende Hydrierungsmethode an: der Kohlenwasserstoff wurde in 3—4 Teilen Eisessig gelöst, 0.05—0.1 g Palladiumschwarz auf jedes Gramm Kohlenwasserstoff zugesetzt und das erhaltene Gemisch so lange in der Ente geschüttelt, bis kein Wasserstoff mehr absorbiert wurde. Wenn nach dieser Zeit das absorbierte Wasserstoff-Volumen mit dem theoretisch ausgerechneten nicht zusammenfiel, wurden noch einige Dezigramm Katalysator zugegeben und die Hydrierung fortgesetzt. Nach der Absorption des nötigen Wasserstoff-Volumens wurde zum Reaktionsgemisch ein Überschuß an wäßriger Alkalilösung zugesetzt, der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff mit Dampf abgetrieben, vom Wasser getrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und über Natrium gekocht. Dabei bildete sich ein starker, brauner Niederschlag und ein Teil des Natriums ging in Lösung. Der Kohlenwasserstoff wurde abgetrieben, noch einmal mit Natrium gekocht, darauf mehrere Male in der Kälte mit dem halben Volumen konz. Schwefelsäure behandelt; gewöhnlich trat bei der zweiten oder dritten Behandlung keine Reaktion mehr ein und die Säure blieb ungefärbt. Darauf wurde der Kohlenwasserstoff mit Sodalösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und in Gegenwart von Natrium destilliert. Gewöhnlich ging er nach der beschriebenen Behandlung restlos in engen Temperaturgrenzen über und reagierte nicht mehr mit Natrium. Das erhaltene Isopropyl-cyclopentan besaß folgende Eigenschaften: Sdp. 123—124° (731.6 mm), $n_D^{18} = 1.4273$, $d_4^{18} = 0.7785$, MR 37.00, für C_8H_{16} ber. 36.94.

0.1509 g Sbst.: 0.4755 g CO_2 , 0.1948 g H_2O .

C_8H_{16} . Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.94, H 14.44.

Mit rauchender Salpetersäure tritt stürmische Reaktion unter vollständiger Lösung des Kohlenwasserstoffs auf.

sek.-Butyl-cyclopentan.

Das wie oben⁹⁾ dargestellte Methyl-äthyl-fulven wurde bei 62—65° (13 mm) destilliert. Seine Hydrierung und die Isolierung der Reaktionsprodukte wurden in der gleichen Weise wie für Isopropyl-cyclopentan ausgeführt. Außer Palladium wurde als Katalysator auch Platinschwarz gebraucht. sek.-Butyl-cyclopentan wies folgende Konstanten auf: Sdp. 152.5—153.5° (763.7 mm), $n_D^{18} = 1.4370$, $d_4^{18} = 0.7971$, MR 41.46, für C_9H_{18} ber. 41.56.

0.1754 g Sbst.: 0.5492 g CO_2 , 0.2267 g H_2O .

C_9H_{18} . Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.46, H 14.39.

sek.-Amyl-cyclopentan (Diäthyl-cyclopentyl-methan)¹⁰⁾.

Wie oben durch Hydrierung von Diäthyl-fulven dargestellt; letzteres wurde nach Thiele erhalten (Sdp.₁₀ 74—79°). Nach der Reinigung waren die Konstanten des Kohlenwasserstoffs: Sdp. 174—176°, $n_D^{19} = 1.4443$, $d_4^{19} = 0.8116$, MR 45.90, für $C_{10}H_{20}$ ber. 46.18.

0.1138 g Sbst.: 0.3570 g CO_2 , 0.1451 g H_2O .

$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.64, H 14.38. Gef. C 45.56, H 14.27.

⁹⁾ Thiele, A. 848, 4 [1906].

¹⁰⁾ An der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs hat stud. N. W. Smirnowa teilgenommen.

Cyclopentyl-diphenyl-methan.

Das nach Thiele dargestellte Diphenyl-fulven wurde auf verschiedene Weise hydriert.

1) 10 g Diphenyl-fulven wurden unter Erwärmen in 150 ccm Alkohol gelöst. Die Lösung wurde in einem Stahlautoklaven von 1 l Inhalt mit 5 g Nickel-Katalysator, der durch Reduktion eines Gemisches von Nickelcarbonat mit Bimsstein und Wasserglas¹¹⁾ bereitet war, vermischt. Die Hydrierung wurde bei 100—120° und einem Wasserstoffdruck von 40 Atm. unter ständigem Rühren durchgeführt. Die absorbierte Wasserstoffmenge ließ sich am Manometer verfolgen; die Ablesungen waren aber wegen der geringen Kohlenwasserstoffmenge nur wenig genau. Das Hydrierungsprodukt krystallisierte aus, nachdem ein Teil des Alkohols abgetrieben worden war; es wurde mehrere Male aus Alkohol und Essigsäure umgelöst. Gelbliche Nadeln, Schmp. 62.5—63°. Reagiert langsam mit konz. Schwefelsäure und verflüssigt sich allmählich an der Luft zu einem dicken Öl, dessen Natur einstweilen nicht näher untersucht wurde. Die Analysenergebnisse weisen auf eine Verbindung $C_{18}H_{18}$ hin.

0.1878 g Sbst.: 0.6378 g CO_2 , 0.1323 g H_2O .

$C_{18}H_{18}$. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.62, H 7.88.

Augenscheinlich hatte sich ein Produkt der teilweisen Hydrierung von Diphenyl-fulven gebildet, nämlich ein Anlagerungsprodukt mit vier Wasserstoffatomen.

2) Hydrierung in essigsaurer Lösung: Zu diesem Zweck wurden 0.3015 g Fulven, in 25 ccm Eisessig gelöst, in eine Schüttelente gebracht, in der sich 0.3 g Palladiumschwarz unter 5 ccm Essigsäure mit Wasserstoff gesättigt befanden. Der Wasserstoff wurde unter Schütteln aus einer Gasbürette bei 19° und 744.8 mm Druck aufgenommen.

Es müßten theoretisch 97.4 ccm Wasserstoff absorbiert werden; der tatsächliche Verbrauch betrug 65.3 ccm. Das absorbierte Wasserstoffvolumen wurde jede halbe Minute abgelesen. Dabei erhielten wir folgende Zahlenreihe: 6.2; 5.2; 4.2; 3.8; 3.3; 2.5; 2.1; 1.9; 1.3; 1.5; 1.0; 0.9; 0.9; 0.8; 0.7; 0.6; 0.6; 0.4; 0.7; 0.6; 0.6; 0.4; 0.6; 0.5; 0.5; 0.4; 0.5; 0.5; 0.4; 0.4; 0.4; 0.5; 0.3; 0.3; 0.4; 0.4; 0.4; 0.3; 0.4; 0.4, usw. Die Absorptions-Geschwindigkeit von Wasserstoff wird durch folgende Kurve illustriert:

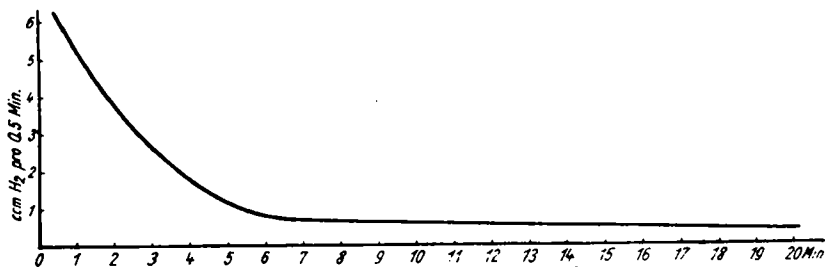


Fig. 1.

¹¹⁾ Houbens Methoden der Organischen Chemie II, S. 477.

Nach Zugabe von etwas frischem Katalysator nahm die Wasserstoff-Absorption für kurze Zeit zu, um nach 2—3 Min. wieder fast ganz aufzuhören. Die Lösung verlor ihre orangerote Färbung nicht. Das Hydrierungsprodukt wurde nicht isoliert und nicht untersucht.

3) Die Hydrierung in alkoholischer Lösung wurde wiederholt erprobt.

Nach der Absorption von einem Mol. Wasserstoff war die charakteristische Farbe des Fulvens verschwunden und die Lösung erst hellgelb und dann ganz farblos geworden. Nach der Absorption des zweiten Wasserstoff-Moleküls fiel die Absorptions-Geschwindigkeit stark ab, was aber nicht durch eine Vergiftung des Katalysators hervorgerufen war, denn nach Zugabe von frischem Fulven ging die Hydrierung mit fast anfänglicher Geschwindigkeit weiter; also hatte der Katalysator, der sich gegen die Produkte der partiellen Hydrierung von Fulven inaktiv verhielt, hinsichtlich des ursprünglichen Fulvens seine volle Aktivität behalten. Folgender Versuch kann eine Vorstellung über den Charakter der Hydrierung von Fulven in alkohol. Lösung geben. 0.3022 g Fulven wurden in Alkohol gelöst und 0.3 g mit Wasserstoff gesättigtes Palladiumschwarz in die Lösung gegeben. Die Ablesung des absorbierten Wasserstoff-Volumens lieferte folgende Zahlenreihe (in 0.5 Min. absorbierte Wasserstoffmenge in ccm): 8.0; 9.0; 8.0; 5.5; 4.2; 3.4; 3.0; 2.8; 3.1; 3.0; 2.8; 2.4; 2.2; 1.6; 1.5; 1.2; 0.9; 0.9; 0.6; 0.5; 0.4; 0.3; 0.3; 0.2; 0.2; 0.1; 0.1; 0.2; 0.1; 0.1, usw. Temperatur des Gases 18°, äußerer Druck 742.6 mm. Nach der Theorie mußten 97.98 ccm Gas absorbiert werden; bei den gegebenen Bedingungen wurden 70.8 ccm Wasserstoff gebunden. Der Hydrierungsverlauf ist graphisch durch die Kurve 2 dargestellt.

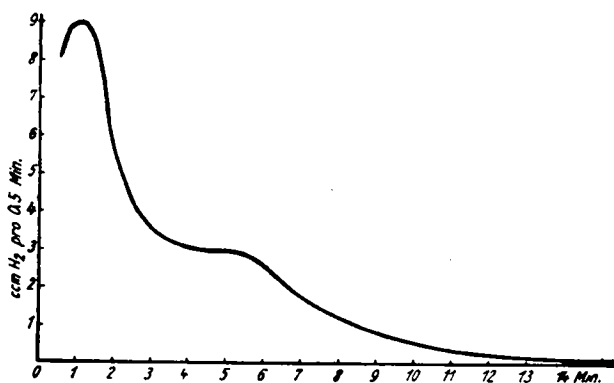


Fig. 2.

Nach der Anlagerung von zwei Wasserstoff-Molekülen an Fulven wurden die alkoholischen Lösungen aus den verschiedenen Versuchen vereinigt und das Hydrierungsprodukt isoliert. 2.8 g dieses Produkts löste man in 40 ccm absol. Alkohols und gab allmählich 4 g Natrium bis zur vollständigen Lösung hinzu. Der Alkohol wurde mit Dampf abgetrieben, worauf sich eine ölige Kohlenwasserstoffschicht, abschied, die mit Äther extrahiert wurde. Darauf wurde der Ätherextrakt mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter Erwärmen in Methylalkohol gelöst. Der Kohlen-

wasserstoff schied sich leicht als Öl aus der alkohol. Lösung aus und krystallisierte nur sehr schwierig. Bei langsamer Verdampfung der Lösung gelang es dennoch Cyclopentyl-diphenyl-methan als schneeweiße Stäbchen mit dem Schmp. 32.5—33° zu erhalten.

0.1485 g Sbst.: 0.4987 g CO₂, 0.1140 g H₂O.

C₁₈H₂₀. Ber. C 91.46, H 8.54. Gef. C 91.59, H 8.59.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Akademie-Mitglied, Hrn. Prof. N. D. Zelinsky, für sein beständiges Interesse und Aufmerksamkeit für unsere Arbeit unsere innige Anerkennung auszusprechen.

175. Günther Schiemann und Eduard Ley: Über aromatische Fluorverbindungen, XXI. Mitteil.¹⁾: Zur Frage eines *ortho*-Effektes am „2-Fluor-1-nitro-naphthalin“ von H. Willstaedt und G. Scheiber.

(Eingegangen am 9. März 1936.)

Für Versuche an 2-halogenierten 1-Naphthyl-acrylsäuren stellten H. Willstaedt und G. Scheiber²⁾ ein 2-Fluor-1-nitro-naphthalin vom Schmp. 49—50° (aus Petroläther) und Sdp._{12–15} 120—124° dar. An dieser Verbindung machten sie die außerordentlich auffällige Beobachtung, daß sie auf keine Weise zu reduzieren und in das entsprechende Fluor-naphthylamin überzuführen war. Sie sahen als Grund für diese Behinderung die negative Natur des zur Nitrogruppe *o*-ständigen Fluors an. Während Willstaedt und Scheiber ihre Verbindung aus 1-Nitro-2-naphthylamin mittels des Borfluorid-Verfahrens³⁾ gewonnen hatten, erhielten wir früher ein 2-Fluor-1-nitro-naphthalin durch Nitrierung von 2-Fluor-naphthalin⁴⁾. Unser Produkt war allerdings durch isomere und etwas höher nitrierte Verbindungen verunreinigt; aber als wir es nun zu reduzieren versuchten, gelang uns das erwartungsgemäß ebenso wie mit dem isomeren 1-Fluor-4-nitro-naphthalin ohne Schwierigkeiten.

Nach längeren Bemühungen, aus dem Produkte der Nitrierung einheitliches 2-Fluor-1-nitro-naphthalin abzutrennen, mußten wir allerdings ebenso wie früher auf seine Reindarstellung verzichten, aber unsere Versuche gaben jedenfalls keinen Anhalt für den Befund der genannten Forscher, daß ein 2-Fluor-1-nitro-naphthalin nicht zum entsprechenden 2-Fluor-1-naphthylamin reduzierbar sei. Dieses dürfte unter 24 mm bei 165° sieden, sein Sulfat den Schmp. um 210°, sein Pikrat einen solchen bei 175° haben.

Da uns die Frage nach einer sterischen oder sonstigen Reaktions-Hinderung durch *o*-ständiges Fluor seit längerem beschäftigt, wollten wir uns 2-Fluor-1-nitro-naphthalin ebenfalls aus 1-Nitro-2-naphthylamin herstellen. Die Nacharbeit der Vorschrift von Willstaedt und Scheiber ergab nun tatsächlich eine Verbindung von etwa den beschriebenen Eigenschaften, jedoch zeigte sich nach sorgfältiger Reinigung, daß sie vollständig farblos

¹⁾ XX. Mitteil., Journ. prakt. Chem. [2] **143**, 18 [1935].

²⁾ H. Willstaedt u. G. Scheiber, B. **67**, 466 [1934].

³⁾ G. Balz u. G. Schiemann, I. Mitteil., B. **60**, 1186 [1927].

⁴⁾ G. Schiemann u. W. Winkelmüller, VI. Mitteil., A. **487**, 273, 282 [1931].