

Kontrollversuche

a) Eine Lösung von 3.38 g (0.01 Mol) Isohomogenol-dibromid (I) in 20 ccm absol. Aceton wurde mit in 30 ccm Aceton gelöstem 2.6 g Jod versetzt. Nach 2 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Wasser und Thiosulfat-Lösung verdünnt und mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroform-Schicht ergab beim Verdampfen des Lösungsmittels ein Öl, welches aus Äther langsam kristallisierte: 1.8 g des Ausgangsmaterials vom Schmp. 97–99° (Misch-Schmelzpunkt).

b) Eine Lösung von 1.78 g (0.01 Mol) Isohomogenol (III) in 50 ccm trockenem Aceton wurde mit 2.6 g (0.01 Mol) Jod versetzt und 4 Stdn. bei 50°, dann 20 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Die übliche Aufarbeitung ergab 1.6 g eines mit Wasserdampf flüchtigen Öls: unverändertes Ausgangsmaterial, welches bei der katalytischen Hydrierung 209 ccm Wasserstoff aufnahm bzw. in äther. Lösung mit Brom versetzt I vom Schmp. 98–99° ergab.

276. Alexander Müller und Árpád Kucsman: Dimere Propenylphenoläther, XXIII. Mitteil.*): Die Enthalogenierung der α,β -Dibrompropylphenoläther mit metallischem Kupfer. Das *trans-cis*-Diastereoisomere des Diisoeugenols

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Budapest]

(Eingegangen am 26. März 1954)

Die Enthalogenierung der α,β -Dibrom-propylphenoläther mit Kupfer verläuft anscheinend über das Radikal $\text{Ar}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ und führt teils zu dem entsprechenden Propenylphenoläther, teils zu einem 3 α -brom-substituierten Methronol.

Aus dem α,β -Dibromid des Isoeugenol-benzyläthers wurde mit Kupfer 3 α -Brom-diisoeugenol-dibenzyläther (Va) erhalten, aus welchem das *trans-cis*-Racemat des Diisoeugenols (VIIa) hergestellt wurde.

Propenylphenoläther vom Typ des Isoeugenols und seiner Alkyläther ergeben in kationischen Dimerisationen*)¹⁾, mit Ausnahme des sich nur langsam polymerisierenden Isosafrols*), fast ausschließlich die *trans-trans*-Racemate²⁾ des entsprechend alkoxylierten Kohlenwasserstoffs Methronol³⁾ (= 2-Methyl-3-äthyl-1-phenyl-indan³⁾). Die Gewinnung des racemischen *trans-cis*-Diastereoisomeren dieses Indan-Derivates ist meistens nur auf Umwegen möglich, z.B. über das entsprechende 3 α -brom-substituierte racemische *trans-trans*-Methronol, das dann bei der Bromwasserstoff-Abspaltung und anschließenden Hydrierung der hierbei entstehenden Doppelbindung zwei C⁸-epimere Racemate gibt, die sich unschwer trennen lassen²⁾.

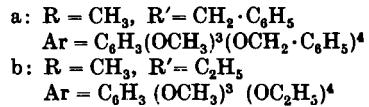
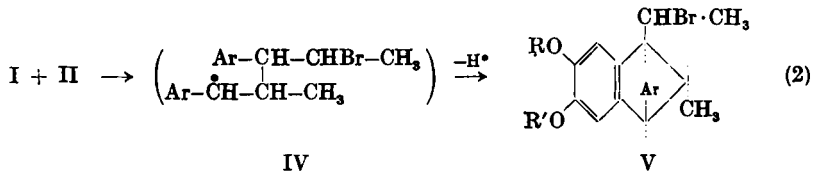
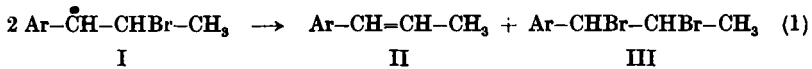
*) Vergl. die vorangehenden Mitteil. XX, XXI und XXII: A. Müller u. A. Karczag-Wilhelms, Chem. Ber. 87, 1727 [1954]; A. Müller, M. Mészáros u. A. Karczag-Wilhelms, ebenda 87, 1735 [1954] und A. Müller u. A. Karczag-Wilhelms, ebenda 87, 1742 [1954].

¹⁾ XVI. Mitteil.: A. Müller, J. org. Chemistry 17, 1077 [1952]; W. Baker, C. N. Haksar, J. F. W. McOmie u. T. L. V. Ulbricht, J. chem. Soc. [London] 1952, 4310.

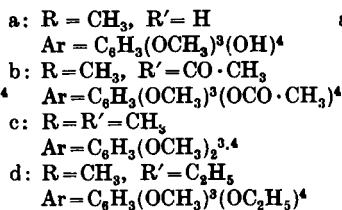
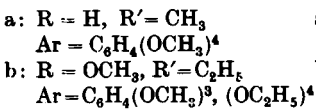
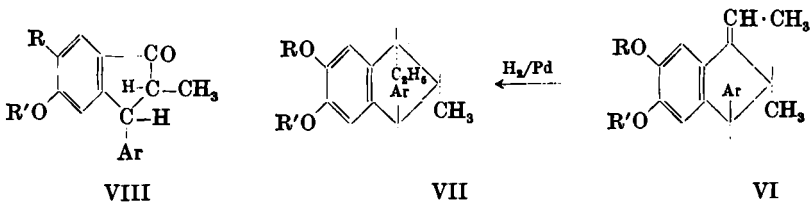
²⁾ XIV. Mitteil.: A. Müller, M. Mészáros, K. Körmندی u. Á. Kucsman, J. org. Chemistry 17, 787 [1952].

³⁾ XVII. Mitteil.: A. Müller u. K. Körmندی, J. org. Chemistry 18, 1237 [1953].

Die 3 α -Brom-methronole (V) sind aus α,β -Dibrom-propylphenoläthern (III) zugänglich⁴). Werden diese vicinalen Dibromide in trockenem Benzol mit metallischem Kupfer enthalogeniert, so entstehen neben den entsprechenden Propenylphenoläthern (II) auch deren monobrom-substituierte Dimere (V). Da einwertige Metalle vicinale Dibromide vornehmlich nach einem Radikal-Mechanismus enthalogenieren⁵), kann man annehmen, daß das Kupfer den α,β -Dibrom-propyl-phenoläther III zuerst zu dem Radikal [Ar-CH-CHBr-CH₃]



↓ KOH



a und b: wie bei V

(I) entbromiert. Für die Bildung des monomeren Enthalogenierungsproduktes II wird man daher in erster Linie die bimolekulare Disproportionierung des Radikals I in Erwägung ziehen (s. jedoch⁵). Der Beweis für die vorübergehende Existenz eines solchen Radikals in dem Reaktionsgemisch ergibt sich aus

⁴) J. Haraszi u. T. Széki, Liebigs Ann. Chem. 503, 294 [1933]; 507, 197 [1933].

⁵) M. Schubert, B. S. Rabinovitch, N. R. Larson u. V. A. Sims, J. Amer. chem. Soc. 74, 4590 [1952]; dort auch weiteres Schrifttum.

der bereits ermittelten²⁾ Struktur des aus dem Dibromid des Isohomogenols entstehenden brom-substituierten Dimeren, das dem Typ V entspricht. Dieses Produkt entsteht anscheinend durch Anlagerung des Radikals $[\text{Ar-CH-CHBr-CH}_2]^*$ an ein Molekül Ar-CH=CH-CH_3 ; das radikalische Zwischenprodukt (vom Typ IV) stabilisiert sich dann intramolekular, durch Abgabe eines Wasserstoff-Atoms aus der nucleophilen 3-Veratryl-Gruppe, zum Typ V.

Für diese 3 α -brom-substituierten Dimeren vom Typ V ist bezeichnend, daß das 3 α -ständige Brom-Atom erst bei Behandlung mit Reduktionsmitteln (wie Zinkstaub in Alkohol⁴⁾) durch Wasserstoff ersetzt wird, während in dem Dimerisat, welches bei der Enthalogenieierung von III mit Jodid-Ionen entsteht⁴⁾, dieses Brom als $[\text{BrJ}_2]^-$ vorliegt und daher schon bei der Einwirkung von Wasser gegen Proton ausgetauscht wird.

Das α,β -Dibromid des Isoeugenol-benzyläthers ergibt bei der Enthalogenieierung mit Kupfer den Dibenzyläther des 3 α -Brom- α -diisoeugenols (Va). Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus Va mit Alkali ergibt VIa, welches katalytisch hydriert fast ausschließlich das *trans-cis*-Racemat des Diisoeugenols (VIIa) liefert. Dieses Racemat kristallisiert, im Gegensatz zu dem Nadeln bildenden α -Diastereoisomeren (*trans-trans*-Form), in großen Quadern und gibt mit Brom-Eisessig eine blaugüne Färbung. Die Farbreaktion bleibt aus, wenn die phenolischen Oxygruppen verestert sind (VIIb).

Der vorstehend beschriebene Weg ist für die Herstellung des *trans-cis*-Diastereoisomeren des Metanethols ungangbar, denn das Dibromid des Anethols enthalogenieert sich vornehmlich zu Anethol und geringen Mengen eines Monobrom-polyanethols. Versuche, ein *trans-cis* Metanethol nach der in der Synthese des γ -Diisohomogenols bewährten Methode²⁾ herzustellen, scheiterten daran, daß 6-Methoxy-2-methyl-1-*p*-anisyl-indanon-(3) (VIIIa) bei der Grignardierung mit Äthylmagnesiumbromid auch bei schonendster Zersetzung des magnesiumhaltigen Komplexes Wasser abspaltet, weshalb das 3-Oxy-methronol-Derivat nicht erhalten werden konnte. Mit dem Indanon VIIIb machten wir die gleiche Erfahrung.

Der Ungarischen Akademie der Wissenschaften wird für die Förderung der vorliegenden Arbeit ergebenst gedankt.

Beschreibung der Versuche

Enthalogenieierung von α,β -Dibrom-propyl-phenoläthern mit metallischem Kupfer: a) Die Lösung von 0.05 Mol Dibromid III in 150 ccm trockenem Benzol wird unter Kühlung mit 25 g Kupferstaub (Sirius Lackschliff 9/01) 24 Stdn. bei 0° gerührt, dann 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und schließlich 90 Min. bei 50–55° gerührt.

b) Die Lösung von 0.05 Mol Dibromid in nur 30 ccm trockenem Benzol wird mit 25 g Kupferstaub 90 Min. bei 50–55° gerührt.

Aufarbeitung: Das Kupfer wurde mitsamt dem entstandenen Kupfer(I)-bromid abgesaugt und auf dem Filter mit Benzol gründlich gewaschen. Das Filtrat wurde dann durch ein hartes Filtrierpapier nochmals filtriert; Auswaschen des Filtrats mit Wasser erwies sich als überflüssig. Beim Verjagen des Lösungsmittels blieb ein kaum gefärbtes Öl zurück, welches meistens von selbst, leichter jedoch beim Anreiben mit wenig Alkohol kristallisierte.

Dieses Öl ist ein Gemisch, bestehend aus unverändertem Dibromid III, halogenfreiem Propenylphenoläther II, dem entsprechenden 3 α -Brom- α -methronol(V) und weiteren nicht definierten Produkten. a) Das halogenfreie Monomere II wird schnell und

²⁾ Vorstehende XXII. Mitteil.: A. Müller u. A. Karczag-Wilhelms, Chem. Ber. 87, 1742 [1954].

quantitativ hydriert. b) Das Dibromid III verbraucht bei der Hydrierung ein Mol. Wasserstoff rasch, ein zweites Mol. Wasserstoff langsamer, unter Bildung von 2 Moll. Bromwasserstoffsäure. Zugewetztes Brommethronol bleibt völlig unverändert. c) Der bei der Hydrierung entstandene Propylphenoläther läßt sich quantitativ aus dem Gemisch herausdestillieren. d) Brommethronol V ist nach Verseifen mit alkohol. Kalilauge auf Grund der Bromid-Abspaltung mit Silbernitrat-Lösung titrierbar. Gang der Analyse: Der Rückstand der filtrierten Benzol-Lösung wird in Essigester aufgelöst und i. Ggw. von Palladium-Tierkohle hydriert, wobei a cem Wasserstoff verbraucht werden. Das Filtrat wird mit Wasser ausgeschüttelt und der Bromwasserstoff-Gehalt durch Titrieren mit 0.1 n Silbernitrat/0.1 n Ammoniumrhodanid ermittelt. Dem sich hieraus ergebenden Dibromidgehalt entsprechen b cem Wasserstoff; a-b cem Wasserstoff geben somit die Menge des Propenylphenoläthers II. Die mit Wasser gewaschene Essigester-Lösung wird geteilt. Ein Drittel wird eingedampft und das gebundene Brom nach Verseifung mit 5-proz. methanol. Kalilauge (1 Stde. unter Rückfluß) mit Silbernitrat titriert. Die verbliebenen Zweidrittel der Essigester-Lösung dienen zur Kontrolle der ermittelten Menge an monomeren Produkten. Es wird eingedampft und mit Wasserdampf destilliert. Der übergehende Propylphenoläther wird mit Äther extrahiert und nach Verdampfen des Lösungsmittels gewogen.

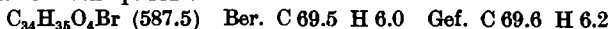
Beleganalyse eines künstlichen Gemisches

	Einwaage	Ermittelt
Isohomogenol	0.81 g	0.79 g
Isohomogenol-dibromid ^{7a)}	0.69 g	0.88 g
3 α -Brom-diisohomogenol ⁴⁾	0.52 g	0.51 g
Nach der Hydrierung mit Wasserdampf flüchtig	1.19 g	1.20 g

Prozent-Gehalt an Produkten bei den Enthologenierungen nach Methode a und (in Klammern) Methode b

	Unverändertes Dibromid III	Propenyl- phenoläther II	Bromhaltige Verkettungs- produkte als V berechnet
Isohomogenol-dibromid ^{7a)}	0 (8)	44 (76)	39 (17)
Isoeugenol-äthyläther-dibromid ^{7b)} ..	0 (7)	46 (68)	27 (23)
Isoeugenol-benzyläther-dibromid ^{7c)} .	0 —	46 —	25 —
Dibrompropyl-3.4-diäthoxy-benzol ^{8a)}	0 —	64 —	8 —
Asaron-dibromid ^{8b)}	2 (2)	20 (23)	32 (29)

trans-trans-3 α -Brom-5.3'-dimethoxy-6.4'-dibenzoyloxy-methronol (Va): Einer Aufschlammung von 20 g Isoeugenol-benzyläther-dibromid (Schmp. 116 bis 117°) in 30 cem Benzol (über Natrium getrocknet) werden unter Rühren 24 g Kupferstaub zugesetzt. Die Reaktion setzt unter mäßiger Selbsterwärmung spontan ein und wird 90 Min. bei 55° gehalten. Das Kupfer wird dann abgesaugt und auf dem Filter mit warmem Benzol gewaschen. Das Filtrat hinterläßt beim Verdampfen ein Öl, das beim Anreiben mit Essigester erstarrt. Dreimaliges Umlösen aus Essigester ergab 3 g farbloser dünner Nadeln vom Schmp. 142°.



^{7a)} Th. Zincke u. O. Hahn, Liebigs Ann. Chem. **329**, 9 [1903].

^{7b)} C. Hell u. H. Portmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2090 [1895].

^{7c)} F. J. Ponds u. F. T. Beers, J. Amer. chem. Soc. **19**, 825 [1897] (C. 1897 II, 1182).

^{8a)} J. Kovács, J. org. Chemistry **15**, 15 [1950].

^{8b)} T. Széki, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2420 [1906].

Eine Lösung von 0.5 g Sbst. in 25 ccm 90-proz. Alkohol wurde mit 3 g Zinkstaub 1 Stde. im Wasserbad gekocht. Das Filtrat schied ölige, beim Stehenlassen erstarrende Tröpfchen ab. Aus Essigester-Methanol (1:1) umgelöst: 0.35 g feiner dünner Nadelchen vom Schmp. 84°. Keine Schmp.-Erniedrigung mit α -Diisoeugenol-dibenzyläther⁹⁾ vom Schmp. 82°.

$C_{34}H_{36}O_4$ (508.6) Ber. C 80.3 H 7.1 Gef. C 80.4 H 7.3

Δ^8 -Dehydro-diisoeugenol-dibenzyläther, *trans*-Racemat (VIa): Die Lösung von 5 g Va und 8 g Kaliumhydroxyd in 140 ccm Methanol wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen derben Prismen (3.3 g) schmelzen bei 119°. Zweimaliges Umlösen aus Essigester gibt Nadeln vom Schmp. 120–121°. Mit Brom-Eisessig-Lösung smaragdgrüne, rasch verschwindende Färbung.

$C_{34}H_{34}O_4$ (506.6) Ber. C 80.6 H 6.7 Gef. C 81.0 H 6.8

γ -Diisoeugenol (*trans-cis*-6.4'-Dioxy-5.3'-dimethoxy-methronol, VIIa): Eine Aufschlammung von 5 g VIa in 75 ccm Essigester verbraucht i. Ggw. von Palladium-Tierkohle in 4 Stdn. 725 ccm Wasserstoff (ber. 675 ccm). Das Filtrat ergibt nach Verdampfen des Lösungsmittels ein blaßgelbes Öl, welches beim Anreiben langsam, auf Zusatz von wenig Eisessig rasch erstarrt. Umlösen aus Eisessig ergibt 2 g durchsichtige, farblose, derbe Prismen, die an der Luft verwittern. Die trocken undurchsichtigen Prismen schmelzen bei 109–110°. Intensive blaugrüne Färbung mit 1-proz. Brom-Eisessig-Lösung.

$C_{20}H_{24}O_4$ (328.4) Ber. C 73.1 H 7.4 Gef. C 73.6, 73.4 H 7.8, 7.7

Das Diacetat VIIb, erhalten durch 1stdg. Erwärmen einer Lösung von 0.1 g VIIa und 0.1 g wasserfreiem Natriumacetat in 1.5 ccm Essigsäureanhydrid unter Rückfluß, kristallisiert aus Alkohol in großen, harten Prismen vom Schmp. 149–150° (0.11 g). Keine Schmp.-Erniedrigung mit α -Diisoeugenol-diacetat vom Schmp. 150° (lange Nadeln). Keine Färbung mit Brom-Eisessig.

$C_{24}H_{28}O_6$ (412.5) Ber. C 69.9 H 6.8 Gef. C 70.4 H 6.9

Der Dimethyläther VIIc wird erhalten durch tropfenweisen Zusatz von 0.2 g Natriumhydroxyd in 0.5 ccm Wasser zu einer mit 1 ccm Dimethylsulfat versetzten Lösung von 0.3 g VIIa in 2 ccm Methanol bei Raumtemperatur. Aus Alkohol charakteristische derbe, harte Prismen (0.2 g), die bei 99–100° schmelzen und mit 1-proz. Brom-Eisessig-Lösung purpurviolette Färbung geben. Misch-Schmp. mit authent.²⁾, bei 100 bis 101° schmelzenden γ -Diisohomogenol: 99–100°, mit bei 106° schmelzenden α -Diisohomogenol: 81–87°.

Der Diäthyläther VIIId wird erhalten: a) Durch Zutropfenlassen von 30-proz. Natriumhydroxyd-Lösung zu einer mit Äthylbromid versetzten methanol. Lösung von VIIa oder von VIIb. Große farblose Prismen vom Schmp. 87–88° (aus Alkohol). Bläulich-violette Färbung mit Brom-Eisessig-Lösung. b) Durch Hydrierung von 0.5 g VIb in 30 ccm Alkohol i. Ggw. von Tierkohle, wobei in 6 Min. 32 ccm Wasserstoff aufgenommen werden. Das Produkt (0.28 g) ist in jeder Hinsicht identisch mit dem nach a) bereiteten.

$C_{24}H_{32}O_4$ (384.5) Ber. C 75.1 H 8.5 Gef. C 75.0, 75.2 H 8.4, 8.7

trans-trans-3 α -Brom-5.3'-dimethoxy-6.4'-diäthoxy-methronol (Vb): Entsteht aus 17.6 g Isoeugenol-äthyläther-dibromid^{7b)} in 30 ccm trockenem Benzol mit 25 g Kupferstaub wie Va. Die klarfiltrierte Benzol-Lösung ergibt beim Verdampfen einen Rückstand, aus welchem ein Gemisch von Vb und Isoeugenol-äthyläther kristallisieren. Das Gemisch wird in Essigester aufgelöst und hydriert. Das Filtrat gibt beim Eindunsten einen Rückstand, aus welchem auf Zusatz von wenig Alkohol nunmehr nur Vb kristallisiert. Zweimaliges Umlösen aus Alkohol gibt 0.8 g farblose Nadelchen vom Schmp. 157°.

$C_{24}H_{31}O_4Br$ (463.4) Ber. C 62.2 H 6.9 Gef. C 62.5 H 6.9

Eine Lösung von 0.1 g Vb, in 1.2 ccm 90-proz. Alkohol mit 0.2 g Zinkstaub 1 Stde. im Wasserbad erwärmt und noch warm filtriert, gibt lange verfilzte Nadeln (0.06 g), die

⁹⁾ W. Baker, C. N. Haksar, J. F. W. McOmie u. T. L. V. Ulbricht, J. chem. Soc. [London] 1952, 4310.

¹⁰⁾ V. Mittel.: A. Müller u. Á. Richl, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 1119 [1943].

aus Alkohol umgelöst bei 129° schmelzen und mit α -Diisoeugenol-diäthyläther¹¹⁾ keine Schmp.-Erniedrigung geben.

Δ^3 -Dehydro-disoeugenol-diäthyläther, *trans*-Racemat (VIb): Entsteht aus Vb mit methanol. Kalilauge wie VIa. Lange farblose Nadeln vom Schmp. 107–108° (aus Alkohol). Mit Brom-Eisessig-Lösung tritt rasch verschwindende smaragdgrüne Färbung auf.

$C_{24}H_{30}O_4$ (382.5) Ber. C 75.4 H 7.9 Gef. C 75.5, 75.4 H 8.1, 8.1

trans-6-Methoxy-2-methyl-1-*p*-anisyl-indanon-(3) (VIIIa): Eine Aufschlammung von 1 g 6-Methoxy-2-methyl-1-*p*-anisyl- Δ^1 -indenon¹⁰⁾ in 30 ccm Eisessig nimmt i. Ggw. von 0.1 g vorhydriertem Platinoxid 95 ccm Wasserstoff auf (5 Stdn.). Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende farblose Öl wird in Äther aufgelöst und mit verd. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Die getrocknete und auf etwa 10 ccm konzentrierte Lösung kristallisiert beim Stehenlassen (0.6 g). Zweimaliges Umlösen aus Alkohol ergibt farblose Nadeln vom Schmp. 88–90°.

$C_{18}H_{18}O_3$ (278.3) Ber. C 77.6 H 6.5 Gef. C 77.5 H 6.6

Die Umsetzung mit dem berechneten sowie mit einem 50-proz. Überschuss an Äthylmagnesiumbromid in Äther^{11,12)}, Zersetzung des Komplexes mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung und übliche Aufarbeitung ergab bei nachfolgender Hydrierung in mehreren Versuchen ausschließlich *cis-cis*-konfiguriertes β -Metanethol¹¹⁾ vom Schmp. 99–100°.

trans-5-Methoxy-6-äthoxy-2-methyl-1-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-indanon-(3) (VIIIb): Entsteht aus 5-Methoxy-6-äthoxy-2-methyl-1-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]- Δ^1 -indenon¹¹⁾ durch Hydrierung wie VIIIa. Die filtrierte Lösung gibt beim Abdampfen des Eisessigs ein aus Alkohol rasch kristallisierendes Öl. Aus Methanol lange farblose Nadeln vom Schmp. 116–117° (2.0 g).

$C_{22}H_{26}O_5$ (370.4) Ber. C 71.3 H 7.1 Gef. C 71.0 H 7.2

Die Grignardierung mit Äthylmagnesiumbromid und anschließende Hydrierung ergab auch hier unter verschiedenen Versuchsbedingungen nur das *cis-cis*- β -Racemat des Diisoeugenol-diäthyläthers¹¹⁾ vom Schmp. 114–115°.

277. Kurt Alder, Franz Heinz Flock, Arnold Hausweiler und Rudolf Reeber: Über die Konstitution der Cyclopentadien-carbonsäure aus Cyclopentadien-kalium¹⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.]

(Eingegangen am 29. September 1954)

Es wird gezeigt, daß in der aus Cyclopentadien-kalium (bzw. Cyclopentadienyl-magnesiumbromid) und Kohlendioxyd hergestellten Cyclopentadien-carbonsäure die Carboxygruppe nicht, wie bisher angenommen, in 5- sondern in 1-Stellung haftet.

Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Kaliumverbindung des Cyclopentadiens erhielt J. Thiele im Jahre 1901 eine Cyclopentadien-carbonsäure in ihrer dimeren Form²⁾. Er fand, daß sich ihr Methylester wie das Dicyclopentadien in der Wärme zum Monomeren depolymerisieren läßt. Über die

¹¹⁾ XII. Mitteil.: A. Müller, L. Toldy, G. Halmi u. M. Mészáros, J. org. Chemistry **16**, 481 [1951].

¹²⁾ J. M. van der Zanden u. G. de Vries, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 407 [1949].

¹⁾ Diplomarb. F. H. Flock Köln, 1952; Diplomarb. A. Hausweiler Köln, 1953; Dissertat. R. Reeber Köln, 1951. ²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 68 [1901].