

## 70. Thermodynamische Daten von *trans*-Crotonitril

von H.-R. Wyss und Hs. H. Günthard

(11. II. 61)

**Einleitung.** – Die gegenwärtig bekannten spektroskopischen Daten von *trans*-Crotonitril erlauben eine relativ zuverlässige statistische Berechnung der thermodynamischen Funktionen dieser reaktionsfähigen Molekel. Da zudem einige thermochemische Messungen des flüssigen *trans*-Crotonitrils in der Literatur (s.w.u.) angegeben sind, berichten wir in der nachstehenden Arbeit über seine wichtigsten thermodynamischen Standarddaten (in verschiedenen Aggregatzuständen), seine thermodynamischen Funktionen und die Standard-Effekte einiger Bildungsreaktionen.

Tabelle 1. IR.- und RAMAN-Spektrum von *trans*-Crotonitril

IR.		RAMAN			Zuordnung		
$\tilde{\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$	J	$\Delta\tilde{\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$	J	$q$			
—	—	182	s	0,89	$\tilde{\nu}_{24}$	a''	skeleton
—	—	286	w	0,64	$\tilde{\nu}_{23}$	a''	CH <sub>3</sub> torsion
—	—	396	m	0,61	$\tilde{\nu}_{16}$	a'	C—C $\equiv$ N deformation
—	—	512	w	0,44	$\tilde{\nu}_{15}$	a'	NC—C=C deformation
—	—	549	m	0,61	$\tilde{\nu}_{14}$	a'	CH <sub>3</sub> —C=C deformation
728	s	—	—	—	$\tilde{\nu}_{13}$	a'	CH in-plane rocking
781	m	781	w	0,76	$\tilde{\nu}_{22}$	a''	skeleton
891	s	891	w	0,32	$\tilde{\nu}_{12}$	a'	C—C stretching
955	s	—	—	—	$\tilde{\nu}_{21}$	a''	CH out-of-plane wagging
1023	s	—	—	—	$\tilde{\nu}_{20}$	a''	CH out-of-plane wagging
1035	w	1035	w	0,80	$\tilde{\nu}_{19} - \tilde{\nu}_{24}$	—	—
1103	w	1103	w	0,53	$\tilde{\nu}_{11}$	a'	C—C stretching
—	—	1168	w	p	$\tilde{\nu}_{10}$	a'	CH in-plane rocking
1228	m	1228	m	0,57	$\tilde{\nu}_{19}$	a''	CH <sub>3</sub> out-of-plane wagging
1310	m	1310	m	0,32	$\tilde{\nu}_9$	a'	CH <sub>3</sub> in-plane rocking
1376	s	1376	m	0,53	$\tilde{\nu}_8$	a'	CH <sub>3</sub> sym. deformation
1442	s	1442	s	0,47	$\tilde{\nu}_7 = \tilde{\nu}_{18}$	a', a''	CH <sub>3</sub> asym. deformation
1632	s	1632	s	0,49	$\tilde{\nu}_8$	a'	C=C stretching
1730	w	—	—	—	$\tilde{\nu}_7 + \tilde{\nu}_{23}$	—	—
1805	w	—	—	—	$\tilde{\nu}_6 + \tilde{\nu}_{24}$	—	—
1985	w	—	—	—	$\tilde{\nu}_{20} + \tilde{\nu}_{21}$	—	—
2220	s	2220	s	0,28	$\tilde{\nu}_5$	a'	C $\equiv$ N stretching
2510	w	—	—	—	$\tilde{\nu}_5 + \tilde{\nu}_{23}$	—	—
2720	w	2720	w	—	$\tilde{\nu}_5 + \tilde{\nu}_{15}$	—	—
2840	m	—	—	—	$\tilde{\nu}_4$	a'	CH <sub>3</sub> sym. stretching
2918	m	2918	s	0,11	$\tilde{\nu}_3$	a'	CH <sub>3</sub> asym. stretching
2952	s	2952	m	dp	$\tilde{\nu}_{17}$	a''	CH <sub>3</sub> asym. stretching
3028	s	3028	w	—	$\tilde{\nu}_2$	a'	CH stretching
3079	w	3079	w	—	$\tilde{\nu}_1$	a'	CH stretching

## 1. Thermodynamische Funktionen von *trans*-Crotonitril

1.1. Daten. – 1.1.1. Molmasse 67,092.

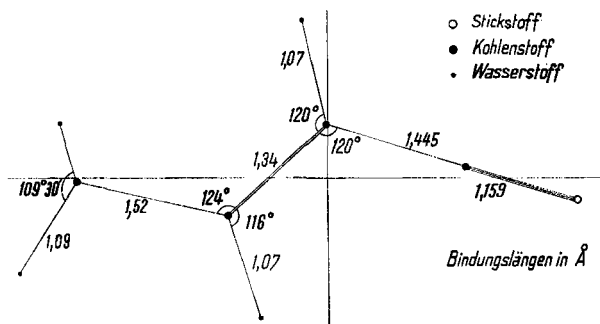
1.1.2. Schwingungsspektrum. Die Tabelle I gibt das IR.-<sup>1)</sup> und das RAMAN-Spektrum<sup>2)</sup> wieder. Die Interpretation wurde von uns anhand bekannter Spektren ähnlicher Molekeln durchgeführt. Die Zuordnung von 9 Banden haben wir von TRAMER<sup>3)</sup> übernommen.

1.1.3. Das Mikrowellenspektrum von *trans*-Crotonitril ist kürzlich von LAURIE<sup>4)</sup> gemessen worden. Seine Auswertung ergab die Hauptträgheitsmomente:

$$I_a = 1,3_2 \text{ amu.}\text{\AA}^2; \quad I_b = 220,078 \text{ amu.}\text{\AA}^2; \quad I_c = 230,287 \text{ amu.}\text{\AA}^2.$$

Durch Vergleich mit den geometrischen Daten der Molekeln Acrylnitril<sup>5)</sup>, Methylcyanoacetylen<sup>6)</sup>, Crotonaldehyd<sup>7)</sup> und Propylen<sup>8)</sup> haben wir für *trans*-Crotonitril das in der Figur dargestellte Modell gewählt. Für dieses Modell ergeben die HIRSCHFELDER-Formeln<sup>9)</sup> die folgenden Hauptträgheitsmomente:

$$I'_a = 13,666 \text{ amu.}\text{\AA}^2; \quad I'_b = 219,708 \text{ amu.}\text{\AA}^2; \quad I'_c = 229,985 \text{ amu.}\text{\AA}^2.$$



Der Vergleich der modellmässig bestimmten Trägheitsmomente mit den von LAURIE<sup>4)</sup> angegebenen spektroskopischen Werten (s. o.) legt die Vermutung nahe, dass der Wert  $I_a$  LAURIE's irrtümlich um eine Zehnerpotenz zu klein abgedruckt wurde. Wir wählten daher für die statistische Berechnung die Hauptträgheitsmomente der Tabelle 2.

Tabelle 2. Hauptträgheitsmomente von *trans*-Crotonitril

$I_a$	13,2	amu. Å <sup>2</sup>
$I_b$	220,078	amu. Å <sup>2</sup>
$I_c$	230,287	amu. Å <sup>2</sup>

<sup>1)</sup> The SADTLER Standard Spectra, Nr. 11902, gemessen vom Iowa State College.

<sup>2)</sup> A. W. REITZ *et al.*, Mh. Chem. 71, 137 (1938).

<sup>3)</sup> A. TRAMER *et al.*, Bull. Acad. polon. Sci., Cl. III, 5, 335 (1957).

<sup>4)</sup> V. W. LAURIE: J. chem. Physics 32, 1588 (1960).

<sup>5)</sup> W. S. WILCOX *et al.*, J. chem. Physics 22, 516 (1954).

<sup>6)</sup> J. SHERIDAN *et al.*, Nature 174, 798 (1954).

<sup>7)</sup> H. MACKLE *et al.*, Trans. Farad. Soc. 47, 691 (1951).

<sup>8)</sup> D. R. LIDE *et al.*, J. chem. Physics 27, 868 (1957).

<sup>9)</sup> Siehe z. B. O. A. HOUGEN & K. M. WATSON, Chem. Process Principles, Comb. Vol. I-III, 780 (1943).

Ferner gab LAURIE<sup>4)</sup> für die Barriere der gehinderten Rotation der Methylgruppe als untere Schranke 2,10 kcal/mol an<sup>10)</sup>.

1.2. *Thermodynamische Funktionen von trans-Crotonitril.* Bei der Berechnung der thermodynamischen Funktionen wurde die Molekel als starrer Rotator und zugleich als harmonischer Oszillator betrachtet. Die Tabelle 3 gibt die Wärmekapazität, die molare Enthalpiefunktion, die freie molare Enthalpiefunktion und die molare Entropie für den idealen Gaszustand an. Die translatorischen, rotatorischen und vibratorischen Anteile berechnete man auf der Ermeth<sup>11)</sup> (Programm 3107), während der Anteil der inneren Rotation der Methylgruppe aus den Tabellen von ZEISE<sup>12)</sup> ermittelt wurde.

Tabelle 3. *Thermodynamische Daten von trans-Crotonitril*

$T$ °K	$C_p^0$ cal/°K.mol	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$ cal/°K.mol	$-\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ cal/°K.mol	$S^0$ cal/°K.mol
298,16	19,6219	12,8925	58,418	71,310
300	19,7093	12,9359	58,496	71,431
400	24,2687	15,2044	62,533	77,737
500	28,2649	17,4260	66,158	83,584
600	31,6507	19,5198	69,670	89,190
700	34,5187	21,4692	72,782	94,252
800	36,9690	23,2488	75,738	98,987
900	39,0655	24,8915	78,562	103,453
1000	40,2882	26,2604	81,232	107,492

In Tabelle 4 sind die einzelnen Beiträge an die Normalentropie noch gesondert zusammengestellt.

Tabelle 4. *Normalentropie von trans-Crotonitril (g. id.)*

Anteil	$S_k^0$ (298,16 °K) cal grad <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Translation + Rotation . . . . .	63,435
Vibrationen . . . . .	5,528
Int. Rotation . . . . .	2,347
Total . . . . .	71,310

## 2. Standardbildungsdaten von *trans*-Crotonitril

2.1. *Thermochemische Daten von trans-Crotonitril.* – 2.1.1. Die Verbrennungswärme von *trans*-Crotonitril bei konstantem Volumen<sup>13)</sup> beträgt:

$$\Delta U_c^{(l)}(T_0) = -572,9 \text{ kcal/mol;}$$

<sup>10)</sup> Für die Frequenz  $\tilde{\nu}$  der infinitesimalen Torsionsschwingung der Methylgruppe ergibt sich hieraus eine untere Schranke von 267 cm<sup>-1</sup>. Dies begründet unsere Zuordnung der bei 286 cm<sup>-1</sup> beobachteten RAMAN-Linie.

<sup>11)</sup> Elektron. Rechenmaschine am Inst. für angew. Mathematik, ETH. Wir danken für die Erlaubnis zur Durchführung der Berechnung; ferner danken wir Herrn H. KUMMER für seine Mithilfe.

<sup>12)</sup> H. ZEISE, *Thermodynamik*, III/1 (1954).

<sup>13)</sup> P. BRUYLANTS *et al.*, *Bull. Soc. chim. Belg.* 34, 144 (1925).

daraus ergibt sich für die Verbrennungsenthalpie:

$$\Delta H_c^{\circ(l)}(T_0) = -573,34 \text{ kcal/mol.}$$

Obschon ziemlich alt, scheinen diese Zahlen recht zuverlässig zu sein. Schätzt man nämlich die Hydrierungswärme von *trans*-Crotonitril nach DE LA MARE<sup>14)</sup> zu

$$\Delta H_H^{\circ}(T_0) = -28,0 \text{ kcal/mol}$$

und berücksichtigt die Verbrennungsenthalpie von Butyronitril<sup>15)</sup>

$$\Delta H_c^{\circ}(T_0) = -613,1 \text{ kcal/mol}$$

(umgerechnet von 20 auf 25°C: Satz von KIRCHHOFF, Gesetz von NEUMANN-KOPP für Butyronitril), so erhält man für die Verbrennungsenthalpie von flüssigem *trans*-Crotonitril:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^{\circ(l)}(T_0) [\text{Cr. N.}] &= \Delta H_c^{\circ}(T_0) [\text{Bu. N.}] + \Delta H_H^{\circ}(T_0) [\text{Cr. N.}] - \Delta H_f^{\circ}(T_0) [\text{H}_2\text{O}^{(l)}] \\ &= -572,8 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

2.1.2. Für die Verdampfungswärme von *trans*-Crotonitril bei 25°C<sup>16)</sup> fanden BRUYLANTS *et al.*

$$\Delta H_v[p(T_0), T_0] = +9441 \text{ cal/mol.}$$

2.1.3. Die weiter unten verwendeten molaren Enthalpien und Entropien der Elemente  $\text{H}_2^{(g)}$ ,  $\text{N}_2^{(g)}$  und  $\text{C}_{\text{Graphit}}^{(s)}$  zwischen 298,16 und 1000° K stammen von ROSSINI<sup>17)</sup>.

2.2. *Standarddaten.* Aus der Verbrennungswärme ergibt sich als Standard-Bildungsenthalpie des flüssigen *trans*-Crotonitrils:

$$\Delta H_f^{\circ(l)}(T_0) = -\sum \nu_i \cdot \Delta H_c^{\circ(i)} = +26,34 \text{ kcal/mol.}$$

Davon unterscheidet sich der entsprechende Wert der gasförmigen Verbindung in guter Näherung nur um die Verdampfungsenthalpie bei 25°C, somit:

$$\Delta H_f^{\circ(g)}(T_0) = +35,78 \text{ kcal/mol.}$$

Durch Vergleich mit dem statistisch berechneten Wert der molaren Enthalpiefunktion bei 25°C und den molaren Enthalpien von Wasserstoff, Stickstoff und Graphit ergibt sich die Bildungsenthalpie des gasförmigen *trans*-Crotonitrils beim absoluten Nullpunkt:

$$\Delta H_f^{\circ(g)}(0^\circ\text{K}) = +39,04 \text{ kcal/mol.}$$

Diese Grösse erlaubt die Berechnung der Standard-Bildungsenthalpie des gasförmigen Nitrils bei beliebiger Temperatur aus den molaren Enthalpien.

Die Standard-Bildungsentropie geht aus dem Vergleich der molaren Entropien von  $\text{H}_2^{(g)}$ ,  $\text{N}_2^{(g)}$ ,  $\text{C}_{\text{Graphit}}^{(s)}$  und *trans*-Crotonitril<sup>(g)</sup> hervor.

Aus Tabelle 5 ersieht man die Standard-Bildungsenthalpie und -entropie, sowie die hieraus berechnete freie Standard-Bildungsenthalpie und die Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion.

<sup>14)</sup> P. DE LA MARE, J. chem. Soc. 1952, 1602.

<sup>15)</sup> KHARASH, Bur. Standards, J. Res. 2, 359 (1929).

<sup>16)</sup> G. HEIM, Bull. Soc. chim. Belg. 42, 467 (1933).

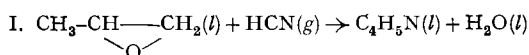
<sup>17)</sup> F. D. ROSSINI *et al.*, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Series I, National Bureau of Standards, (1952).

Tabelle 5. Standardbildungsdaten von *trans*-Crotonitril

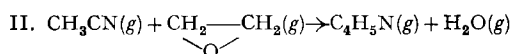
$T$ °K	$\Delta H_f^0$ kcal/mol	$-\Delta S_f^0$ cal/°K. mol	$\Delta G_f^0$ kcal/mol	$-\log K_f$
298,16	35,77	35,0446	46,22	33,890
300	35,77	35,1008	46,30	33,739
400	34,89	37,6210	49,94	27,296
500	34,15	39,2830	53,80	23,521
600	33,54	40,2610	57,69	21,022
700	33,04	41,0760	61,79	19,299
800	32,64	41,6415	65,95	18,023
900	32,33	42,0140	70,14	17,039
1000	31,99	42,4065	74,39	16,264

### 3. Thermodynamik einiger Darstellungsreaktionen von *trans*-Crotonitril

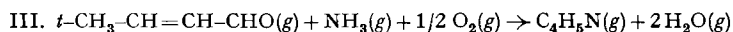
3.1. *Darstellungsmethoden.* – 3.1.1. 3-Hydroxybutyronitril lässt sich mit basischen<sup>18)</sup> oder sauren<sup>19)</sup> Katalysatoren entwässern. Da über die Thermodynamik des Hydroxynitrils nichts bekannt ist, dieses andererseits aus Propylenoxyd und Cyanwasserstoff leicht erhältlich ist<sup>20)</sup>, betrachten wir die Gesamtreaktion:



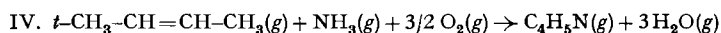
3.1.2. *trans*-Crotonitril tritt als ein Produkt der Gasphasenreaktion zwischen Acetonitril und Äthylenoxyd auf<sup>21)</sup>:



3.1.3. Die Gasphasenreaktion zwischen Crotonaldehyd, Ammoniak und Sauerstoff am Molybdatkontakt<sup>22)</sup> verläuft nach:



3.1.4. Wir schlagen folgende Gasphasenreaktion bei 500°C vor:



Dieser Vorschlag wird durch eine Arbeit von DOBRINSKAYA<sup>23)</sup> gestützt.

3.2. *Aus der Literatur übernommene Daten.* – 3.2.1. Verbrennungsenthalpie von flüssigem Crotonaldehyd bei 20°C<sup>15)</sup>:

$$\Delta H_c^0(20^\circ\text{C}) [\text{Cr. a. } (l)] = -542,1 \text{ kcal/mol.}$$

3.2.2. Verbrennungsenthalpie von flüssigem Propylenoxyd bei 20°C<sup>24)</sup>:

$$\Delta H_c^0(20^\circ\text{C}) [\text{Pr. o. } (l)] = -453,1 \text{ kcal/mol.}$$

3.2.3. Molare Entropie von gasförmigem Propylenoxyd und gasförmigem Crotonaldehyd bei 25°C (diese Grössen wurden geschätzt<sup>25)</sup>, ausgehend von Äthylenoxyd bzw. *t*-Buten-2):

$$S^0(T_0) [\text{Pr. o. } (g)] = 63,1 \text{ cal/}^\circ\text{K}; S^0(T_0) [\text{Cr. a. } (g)] = 78,16 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

<sup>18)</sup> H. S. DAVIS *et al.*, US. Pat. 2500403 (1950).

<sup>19)</sup> G. HEINE, Bull. Soc. chim. Belg. 40, 201 (1931).

<sup>20)</sup> J. BOILEAU *et al.*, Bull. Soc. chim. France, 1957, 338.

<sup>21)</sup> H. HEINEMANN, US. Pat. 2672477 (1954).

<sup>22)</sup> F. J. BELLRINGER *et al.*, Brit. Pat. 709337 (1954).

<sup>23)</sup> A. A. DOBRINSKAYA *et al.*, Doklady Akad. Nauk SSSR 58, 1969 (1947).

<sup>24)</sup> H. MOUREU *et al.*, Bull. Soc. chim. France [5], 4, 637 (1937).

<sup>25)</sup> G. J. JANZ, Estimation of thermodyn. Prop. of Org. Compounds (1958).

3.3. *Thermodynamik der Darstellungsreaktionen.* Unter Benützung der thermodynamischen Daten der Elemente (ROSSINI<sup>17</sup>) erhält man für die Standarddaten der Reaktionen I–IV in der üblichen Weise die folgenden Zahlen:

3.3.1. *Reaktion I.* Umrechnung der Verbrennungsenthalpie von flüssigem Propylenoxyd auf 25°C (Satz von KIRCHHOFF; Regel von NEUMANN-KOPP für Propylenoxyd):

$$\Delta H_c^0(T_0) [\text{Pr. o. (l)}] = -452,96 \text{ kcal/mol.}$$

Abschätzung der molaren Entropie von flüssigem Propylenoxyd (die Anwendung der Regel von TROUTON ist eine gute Näherung, da der Siedepunkt nur wenig entfernt liegt (bei 35°C)):

$$S^0(T_0) [\text{Pr. o. (l)}] = 41,1 \text{ cal./}^\circ\text{K. mol.}$$

$$\text{Reaktionsenthalpie } \Delta H^0(T_0) = -39,03 \text{ kcal.}$$

$$\text{Reaktionsentropie } \Delta S^0(T_0) = -1,3 \text{ cal./}^\circ\text{K}$$

$$\text{Freie Reaktionsenthalpie } \Delta G^0(T_0) = -38,64 \text{ kcal.}$$

### 3.3.2. *Reaktion II.*

$$\text{Reaktionsenthalpie } \Delta H^0(T_0) = -30,83 \text{ kcal}$$

$$\text{Reaktionsentropie } \Delta S^0(T_0) = +0,136 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\text{Freie Reaktionsenthalpie } \Delta G^0(T_0) = -30,87 \text{ kcal}$$

3.3.3. *Reaktion III.* Umrechnung der Verbrennungsenthalpie von flüssigem auf gasförmigen Crotonaldehyd bei 20°C (Regel von TROUTON):

$$\Delta H_c^0(20^\circ\text{C}) [\text{Cr. a. (g)}] = -550,2 \text{ kcal/mol.}$$

Umrechnung auf 25°C (Satz von KIRCHHOFF; Regel von NEUMANN-KOPP für Crotonaldehyd):

$$\Delta H_c^0(T_0) [\text{Cr. a. (g)}] = -550,06 \text{ kcal/mol.}$$

Standard-Bildungsenthalpie von gasförmigem Crotonaldehyd:

$$\Delta H_f^0(T_0) [\text{Cr. a. (g)}] = -31,09 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Reaktionsenthalpie } \Delta H^0(T_0) = -37,69 \text{ kcal}$$

$$\text{Reaktionsentropie } \Delta S^0(T_0) = +12,85 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\text{Freie Reaktionsenthalpie } \Delta G^0(T_0) = -41,52 \text{ kcal}$$

### 3.3.4. *Reaktion IV.*

$$\text{Reaktionsenthalpie } \Delta H^0(T_0) = -123,90 \text{ kcal}$$

$$\text{Reaktionsentropie } \Delta S^0(T_0) = +16,25 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\text{Freie Reaktionsenthalpie } \Delta G^0(T_0) = -128,74 \text{ kcal}$$

3.4. Tabelle 6. Zusammenfassung der Thermodynamik von vier Darstellungsverfahren von trans-Crotonitril

Reaktion	$\Delta H^0(T_0)$ kcal	$\Delta S^0(T_0)$ cal/°K	$\Delta G^0(T_0)$ kcal
I	- 39,03	- 1,3	- 38,64
II	- 30,83	+ 0,136	- 30,87
III	- 37,69	+ 12,85	- 41,52
IV	- 123,90	+ 16,25	- 128,74

Die oxydative Aminierung und Wasserabspaltung IV hat demnach unter diesen Bildungsreaktionen die weitaus grösste Affinität.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt 1284).

## SUMMARY

Thermodynamic functions of *trans*-crotononitrile are calculated statistically, based on microwave and vibrational data. Using thermochemical data, the thermodynamic values  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  and  $\Delta G^0$  of four formation reactions of the molecule from simple compounds at 298°K are discussed.

Laboratorium für physikalische Chemie  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

## 71. Über Pyrrolizidinchemie

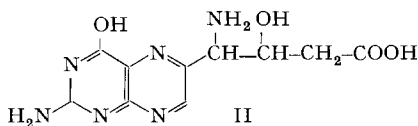
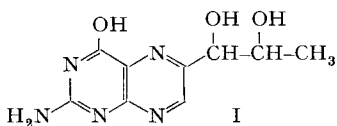
1. Mitteilung

### Darstellungsmethode von Benzpyrrolizidin und anschließende Synthese von 1-Phenyl-1-amino-propanol-(2)

von M. Viscontini

(13. II. 61)

In der dritten Mitteilung der Arbeitsreihe über fluoreszierende Stoffe aus *Drosophila melanogaster* hatten wir gezeigt, dass dem aus *Drosophila melanogaster* isolierten Pterin HB<sub>2</sub> (Biopterin) nur eine der zwei Formeln I und II zugeteilt werden könnte<sup>1</sup>). Sowohl die geringe Menge des uns zur Verfügung stehenden Produktes, als auch die Schwierigkeiten mit welchen Analysen von Pterinen verbunden sind, hatten uns damals nicht erlaubt zu beweisen, welche Formel richtig war, so dass wir synthetische Arbeiten aufnahmen mit dem Gedanken, dass Modellsubstanzen einen Einblick in die richtige Konstitution von HB<sub>2</sub> erlauben würden.



Eine interessante Modellsubstanz schien uns das *d,l*-(*erythro* oder *threo*)-1-Phenyl-1-amino-propanol-(2)-hydrochlorid (V) zu sein, das sich gegenüber Perjodsäure gleich wie das Pterin II verhalten sollte. Das Hydrochlorid V wurde schon von EMDE entweder aus 1-Isonitroso-1-phenyl-aceton (III), das zunächst zu *d, l*-1-Phenyl-1-amino-aceton-hydrochlorid (IV) reduziert wurde<sup>2</sup>), oder durch direkte Reduktion von 1-Isonitroso-1-phenyl-aceton (III) synthetisiert<sup>3</sup>).

<sup>1</sup>) M. VISCONTINI, E. LOESER, P. KARRER & E. HADORN, *Helv.* 38, 2034 (1955).

<sup>2</sup>) A. KOLB, *Liebigs Ann. Chem.* 291, 264 (1896).

<sup>3</sup>) H. EMDE, *Arch. Pharmaz.* 247, 130 (1909); H. EMDE & E. RUNNE, *ibid.* 249, 371 (1911).