

# Über die Kondensation von Diphenylaceton mit *p*-Nitrobenzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, *p*-Chlorbenzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd

von

phil. stud. **Leopold Schimetschek.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1905.)

Unter den vielen Kondensationsprodukten, die im hiesigen Laboratorium aus Phenylaceton und Diphenylaceton mit verschiedenen Aldehyden dargestellt worden sind, zeigten zwei von R. Hertzka<sup>1</sup> aus Diphenylaceton mit Anisaldehyd und mit Piperonal unter Anwendung von Salzsäure erhaltene ein besonderes Verhalten. Die genannten Körper spalten nämlich beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol das Chlor ab, welches durch  $-\text{OCH}_3$ , beziehungsweise durch  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  ersetzt wird; sie zeigen somit eine bisher nur selten beobachtete Reaktion.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 227.

<sup>2</sup> Hertzka hat in seiner Abhandlung die wenigen in der Literatur auffindbaren Fälle ähnlichen Verhaltens zitiert, in welchen aber die Beweglichkeit des Halogens durch andere Struktureigentümlichkeiten bewirkt wird, als bei den von ihm selbst beobachteten. Seither sind noch einige neue hinzugekommen:

Kliegl, Berl. Ber., 38, 284 (1905), beobachtete den leichten Austausch von Br gegen  $-\text{OCH}_3$  oder  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  beim Auflösen von Phenylbromfluoren in heißem Methyl-, beziehungsweise Äthylalkohol.

Jüngermann, Berl. Ber., 38, 2868 (1905), berichtet über das analoge Verhalten von Isoamylanthronchlorid und -bromid.

L. Knorr und Georg Mayer, Berl. Ber., 38, 3130 und 3134 (1905) zeigen, daß salzsaures Chloräthylamin und salzsaures Chloräthylmethylamin, beim Erhitzen mit Alkohol, die betreffenden Ätherbasen liefern.

Schließlich hat Werner, wie aus einem kurzen Berichte der Chem. Zeitung 1905, Nr. 77, 1008 über die »88. Jahresversammlung der schweizerischen

Herr Prof. Goldschmiedt stellte mir die Aufgabe, zu untersuchen, ob diese Labilität des Chlors durch die Anwesenheit der Methoxy-, beziehungsweise Methylendioxygruppe bedingt sei oder ob auch Kondensationsprodukte des obgenannten Ketons mit anders substituierten Aldehyden dieses Verhalten zeigen.

Ich habe Diphenylaceton mit *p*-Nitrobenzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, *p*-Chlorbenzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd unter dem Einfluß von Salzsäure kondensiert. In allen von mir untersuchten Fällen ist nur eine Methylengruppe des Diphenylacetons mit einem Molekül des Aldehydes in Reaktion getreten und gelangten symmetrische Kondensationsprodukte nicht zur Beobachtung.

Es sei gleich vorgreifend erwähnt, daß keine der neuen Verbindungen das von Hertzka beobachtete Verhalten zeigte; mit einer Ausnahme (*p*-Oxychlorbenzylidibenzylketon) verhielten sich dieselben gegen Methyl- und Äthylalkohol, selbst bei stundenlangem Kochen, vollkommen indifferent und konnten ohne Verlust aus der Lösung wiedergewonnen werden; *p*-Oxychlorbenzylidibenzylketon wird aber, wie erwähnt, zersetzt. Es spaltet sich Chlorwasserstoff ab und es entsteht ein ungesättigtes Keton. Es scheint also für die Ermöglichung des Eintrittes von —OR an Stelle von Chlor, wenigstens in dieser Körperklasse, die —OCH<sub>3</sub>-Gruppe in *p*-Stellung, beziehungsweise die =O<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>-Gruppe in *p-m*-Stellung erforderlich zu sein.

Interessant wäre es gewesen, zu prüfen, ob die genannte Atomgruppe in *o*-Stellung einen ähnlichen Einfluß auf die

---

naturforschenden Gesellschaft in Luzern vom 10. bis 13. September 1905« hervorgeht, daselbst einen Vortrag »Über Beweglichkeit des Halogens unter dem Einfluß von Oxyalkylgruppen« gehalten, worin er mitteilt, »daß Oxyalkylgruppen die Fähigkeit haben, das  $\alpha$ -ständige Halogen in Seitenketten, die sich in *o*- oder *p*-Stellung befinden, beweglich zu machen; dies konnte an *o*-Methoxyzimmtsäuredibromid und ähnlichen Verbindungen (die nicht genannt werden), gezeigt werden. Das  $\alpha$ -Bromatom wurde beim Erwärmen mit Alkohol oder Phenol durch die entsprechenden Reste ersetzt.«

Dieser letzte Fall ist das einzige bekannte vollständige Analogon der früher von Hertzka in meinem Laboratorium festgestellten Tatsache.

Goldschmiedt.

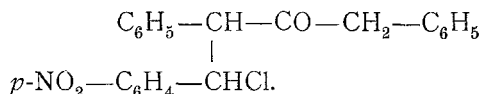
Beweglichkeit des Chlors ausüben würde. Leider ist es mir trotz mannigfach variiertter Versuche nicht gelungen, das Kondensationsprodukt von Dibenzylketon mit Methylsalicylaldehyd zu erhalten.

Im übrigen zeigten die genannten Kondensationsprodukte das gleiche Verhalten wie alle Körper von analoger Zusammensetzung. Beim Erhitzen im Vakuum auf eine Temperatur von 20 bis 30° über ihren Schmelzpunkt spalten sie unter Bildung eines ungesättigten Ketons glatt Salzsäure ab.

### *p*-Nitrochlorbenzyldibenzylketon.

(1, 3-Diphenyl-4-*p*-Nitrophenyl-4-chlor-butan-2-on.)

3 g Dibenzylketon wurden in eine kalt gesättigte Lösung von 3 g *p*-Nitrobenzaldehyd in Benzol eingetragen und durch ungefähr 3 Stunden, unter Eiskühlung, trockene gasförmige Salzsäure eingeleitet. Die Farbe der Flüssigkeit wurde nach und nach dunkelbraun; nachdem eine Gewichtszunahme, die etwas mehr als einem Molekül Salzsäure entsprach, erfolgt war, wurde der Gaszufluß unterbrochen und die Flüssigkeit mehrere Stunden über Kalk stehen gelassen, um die mechanisch anhaftende Salzsäure zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Benzols auf dem Wasserbade hinterblieb ein dunkelgelbes Öl, welches beim Verreiben mit Methylalkohol fest wurde. Es bildete sich ein weißer, kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 134°; derselbe war in Äther und Benzol leicht, in Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ergaben sich weißglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. Ausbeute zirka 53% der theoretischen. Für das Kondensationsprodukt ergibt sich die Formel



- I. 0·1399 g Substanz gaben 0·3564 g Kohlendioxyd und 0·0619 g Wasser.
- II. 0·1996 g Substanz lieferten 7·2 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 20° und 748 mm Barometerstand.
- III. 0·1693 g Substanz ergaben 0·0659 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{22}H_{18}NO_3Cl$
	I	II	III	
C.....	69·48	—	—	69·56
H.....	4·9	—	—	4·75
N.....	—	4·06	—	3·7
Cl.....	—	—	9·51	9·36

Durch Kochen mit Alkohol wurde das *p*-Nitrochlorbenzyl-dibenzylketon nicht verändert, konnte somit glatt daraus umkristallisiert werden. Weder beim andauernden Kochen noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 100° trat Salzsäureabspaltung ein. Stets wurde das ursprüngliche Produkt unverändert wiedergewonnen.

Phenylhydrazon. 2 g Substanz wurden in heißem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Phenylhydrazin und dem gleichen Volumen 50prozentiger Essigsäure versetzt. Nach einstündigem Kochen fiel bereits in der Wärme, in größerer Menge beim Erkalten, ein schöner, dunkelroter Körper aus, der in Alkohol, Methylalkohol und Äther schwer löslich war. Nach dem Umkristallisieren erhielt ich rotgelbe, längliche Prismen vom Schmelzpunkt 168°.

I. 0·1892 g Substanz ergaben 14·5  $cm^2$  feuchten Stickstoff bei 15° und 748  $mm$ .

II. 0·1554 g Substanz lieferten 0·0457 g Chlorsilber.

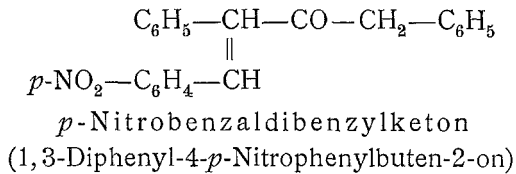
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{24}N_3O_2Cl$
	I	II	
N.....	8·8	—	8·9
Cl.....	—	7·2	7·5

### Verhalten des *p*-Nitrochlorbenzyl-dibenzylketons beim Erhitzen.

Die Substanz wurde in einem Retörtchen bei 14  $mm$  Druck im Metallbade so lange, ungefähr 30° über den Schmelzpunkt, d. i. auf 165° erhitzt, bis Gasentwicklung nicht mehr zu beobachten war. Nach dem Erkalten hinterblieb eine braune

Masse, welche, in siedendem Äther gelöst, beim Erkalten sofort in langen Nadeln auskristallisierte. Noch nachweisbare Spuren von Chlorwasserstoff wurden durch einmaliges Umkristallisieren aus Äther oder Alkohol oder durch Schütteln der Ätherlösung mit verdünnter Sodalösung beseitigt. Bildung von Phenyllessigsäurechlorid konnte nicht einmal spurenweise an dessen charakteristischem Geruch wahrgenommen werden, so daß also die Zersetzung ausschließlich im Sinne von Salzsäureabspaltung unter Bildung des entsprechenden ungesättigten Ketons stattgefunden hat. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt zirka 40% der Theorie; die mehrfach aus Alkohol umkristallisierte Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 104°, deren Analyse zu den von der Strukturformel



geforderten Prozentzahlen führte.

0·1226 g Substanz gaben 0·3442 g Kohlendioxyd und 0·0560 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_2$
C .....	76·58	76·95
H .....	5·07	4·95

### *p*-Oxychlorbenzylidibenzylketon.

(1,3-Diphenyl-4-*p*-Oxyphenyl-4-chlor-butan-2-on.)

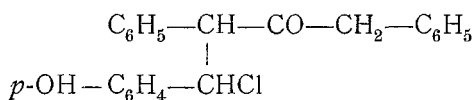
In ähnlicher Weise wie mit *p*-Nitrobenzaldehyd wurde Diphenylaceton mit *p*-Oxybenzaldehyd kondensiert. Gute Ausbeuten werden, wie mich mehrere Versuche belehrten, nur dann erhalten, wenn die Kondensation in Eisessiglösung vorgenommen wird.

3 g Dibenzylketon wurden mit einer Lösung von 2 g *p*-Oxybenzaldehyd in möglichst wenig Eisessig gemischt und

in die Mischung die molekulare Menge trockener Salzsäure<sup>1</sup> eingeleitet.<sup>2</sup>

Die Flüssigkeit färbte sich anfangs rosa, später dunkelrot bis braun; hierauf fiel ein gelbbrauner Körper aus und schließlich erstarrte das ganze Gemisch. Nach kurzem Stehen im verschlossenen Gefäß wird der Körper solange mit kaltem Wasser verrieben, bis alle mechanisch anhaftende Salzsäure entfernt ist. Das Produkt war in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Toluol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Nach dem Umkristallisieren aus Äther bildet es weiße Plättchen, die in der Kapillare erhitzt, sich bei 100° zersetzen, hierauf wiederum erstarren, um bei 138° zum zweitenmale zu schmelzen. Die letztgenannte Temperatur ist der Schmelzpunkt des chlorfreien, ungesättigten Ketons, das durch Erhitzen aus dem Kondensationsprodukt erhalten wurde. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug zirka 60% der theoretischen.

Das Kondensationsprodukt hat, wie nachstehende Analyse ergibt, die Zusammensetzung des *p*-Oxychlorbenzylidibenzylketons:



- I. 0·2030 g Substanz ergaben 0·5571 g Kohlendioxyd und 0·1007 g Wasser.  
 II. 0·1429 g Substanz lieferten 0·0594 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}$
	I	II	
C . . . . .	74·84	—	75·32
H . . . . .	5·3	—	5·42
Cl . . . . .	—	10·2	10·13

<sup>1</sup> Überschuß an Salzsäure scheint die Ausbeute zu beeinträchtigen.

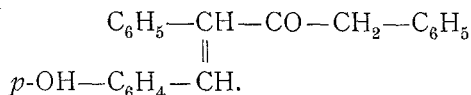
<sup>2</sup> Bei dieser Gelegenheit habe ich durch einen Zufall beobachtet, daß *p*-Oxybenzaldehyd mit Salzsäure eine kristallinische Verbindung gibt, ähnlich wie dies Zincke und Mühlhausen (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 38, 1. 753) mit Bromwasserstoff beobachtet hatten.

Ein Acetylprodukt darzustellen gelang nicht. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erhielt ich eine ölige Schmiere, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol zeigt das obgenannte Kondensationsprodukt ein anderes Verhalten als die übrigen von mir dargestellten Produkte. Hierbei entsteht durch Salzsäureabspaltung ein chlorfreier Körper, welcher sich identisch erwies mit jenem, welcher durch Erhitzen der Substanz gebildet wird. Der beim Erkalten oder langsamen Verdunsten des Lösungsmittels resultierende Körper bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkte  $139^\circ$ , welche in Methyl- und Äthylalkohol ziemlich leicht, in Benzol, Toluol und Ligroin schwer löslich sind.

#### Verhalten beim Erhitzen.

In analoger Weise wie beim *p*-Nitrochlorbenzylidibenzylketon wurde auch hier die Substanz im Vakuum im Metallbade auf  $145$  bis  $150^\circ$  erhitzt. Die Masse schmolz zusammen und als die Entwicklung von Gasblasen aufhörte, wurde erkalten gelassen und das Produkt aus Äther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt dieses Körpers war der gleiche wie der des durch Kochen mit Alkohol erhaltenen Ketons ( $139^\circ$ ); die Identität der beiden Produkte wurde auch durch den Mischschmelzpunkt sichergestellt. Die Formel des Ketons ist die des *p*-Oxybenzaldibenzylketons (1,3-Diphenyl-4-*p*-oxyphenyl-buten-2-on)



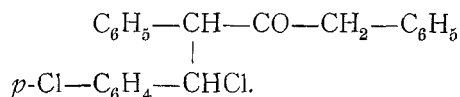
0·2554 g Substanz gaben 0·7829 g Kohlendioxyd und 0·1354 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$
C . . . . .	83·60	84·07
H . . . . .	5·8	5·73

***p*-Chlor-chlorbenzyldibenzylketon.**(1,3-Diphenyl-4*p*-chlorphenyl-4-chlor-butan-2-on.)

In das Gemisch von 3 g Diphenylaceton und 2 g *p*-Chlorbenzaldehyd in Eisessiglösung wurde unter Wasserkühlung Salzsäure eingeleitet. Die Mischung färbt sich braun und bei fortgesetztem Einleiten fällt ein grauer bis schmutzigweißer Körper aus. Das Produkt wurde hierauf mit Äther gewaschen<sup>1</sup> und ergab weiße Plättchen, deren Schmelzpunkt (164°) durch Umkristallisieren aus Benzol auf 169° stieg. Das Kondensationsprodukt ist *p*-Chlor-chlorbenzyl-dibenzylketon



I. 0·2407 g Substanz gaben 0·6265 g Kohlendioxyd und 0·1069 g Wasser.

II. 0·1121 g Substanz lieferten 0·0890 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{OCl}_2$
C . . . . .	70·98	—	71·54
H . . . . .	4·9	—	4·88
Cl . . . . .	—	19·63	19·24

Durch Kochen mit Alkohol wird *p*-Chlor-chlorbenzyl-dibenzylketon nicht verändert, zeigt also dasselbe Verhalten wie *p*-Nitrochlorbenzyldibenzylketon. Stets wurde das unveränderte Produkt vom Schmelzpunkte 169° zurückerhalten.

**Verhalten beim Erhitzen.**

Beim Erhitzen unter vermindertem Druck spaltet die Substanz bei 190° glatt Salzsäure ab. Der harzige, hellbraune

<sup>1</sup> Beim Eindunsten der ätherischen Mutterlauge schied sich als letzte Fraktion stets ein zweiter Körper in sehr geringer Menge aus. Die Substanz war sodalöslich und hatte nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 236°, welcher jener der *p*-Chlorbenzoesäure ist. Hiemit stimmt auch das Resultat einer Titration. Ich konnte leicht feststellen, daß die Säure in dem angewandten *p*-Chlorbenzaldehyd enthalten war.



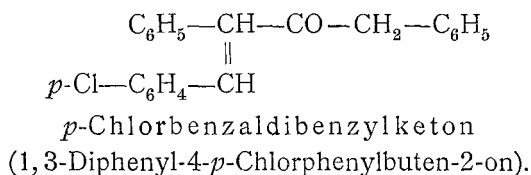
Rückstand wurde in heißem Äther gelöst und der nach dem Erkalten der Lösung sich ausscheidende Körper aus Alkohol umkristallisiert. Er ergab weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 128°.

0·3022 g Substanz lieferten 0·1295 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> OCl
Cl . . . . .	10·55	10·67

Analog den früheren, auf dieselbe Weise dargestellten Ketonen hat dieses folgende Strukturformel:



Einwirkung von Phenylhydrazin. Zur Darstellung eines Phenylhydrazons wurde eine alkoholische Lösung von 2 g *p*-Chlor-chlorbenzylidibenzylketon mit einem geringen Überschuß von Phenylhydrazin und etwa 2 cm<sup>3</sup> 50 prozentiger Essigsäure versetzt und ungefähr zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Einengen der Lösung erhielt ich etwas rötlich gefärbte, längliche Prismen, die nach dem Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ganz weiß wurden. Schmelzpunkt 120 bis 122°.

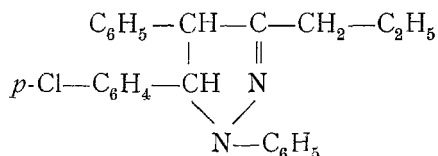
Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2340 g Substanz lieferten 12·8 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 18° und 746 mm.
- II. 0·1888 g Substanz ergaben 0·0617 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> Cl
	I	II	
N . . . . .	6·2	—	6·7
Cl . . . . .	—	8·04	8·3

Der Körper konnte somit nicht das erwartete Phenylhydrazon sein, da dasselbe zwei Atome ( $15 \cdot 3\%$ ) Chlor enthalten müßte, nach dem Resultate der Analyse jedoch der Körper nur ein Atom Chlor enthält. Es konnte sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das Phenylhydrazon des ungesättigten Ketons oder ein Pyrazolinderivat gebildet haben. Das letztere ist hier der Fall. Die schwach rosa gefärbte Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure zeigt deutlich die Knorr'sche Pyrazolinreaktion. Auf Zusatz von Nitritlösung wird dieselbe rotviolett, nach mehrstündigem Stehen blaugrün. Die Substanz ist somit nach ihrer Bildungsweise und Zusammensetzung 1,4-Phenyl-3-Benzyl-5-*p*-Chlorphenylpyrazolin



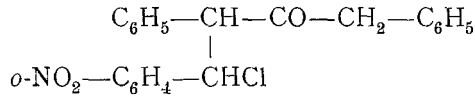
### *o*-Nitrochlorbenzyl-dibenzylketon.

(1, 3-Diphenyl-4-*o*-Nitrophenyl-4-chlor-butan-2-on.)

Bisher hatte ich nur *p*-substituierte Benzaldehyde auf ihr Verhalten gegen Diphenylaceton untersucht. Es schien von Interesse zu beobachten, wie ein in *o*-Stellung substituierter Aldehyd sich bei der Kondensation verhält. In der gleichen Weise wie früher habe ich in eine Eisessiglösung von Diphenylaceton und *o*-Nitrobenzaldehyd Salzsäure eingeleitet, wodurch sich die Flüssigkeit dunkel färbte. Erst nach längerem Stehen im verschlossenen Gefäße kristallisierte ein gelblich gefärbter Körper langsam aus, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Er war in Äther, Benzol, Xylol und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder Alkohol erhielt ich schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte  $176^\circ$ .

Im allgemeinen verhielt sich das *o*-Nitrochlorbenzyl-dibenzylketon ebenso wie das isomere *p*-substituierte Produkt. Durch Kochen mit Alkohol wird es ebensowenig wie dieses verändert.

Die Analyse ergab für das Kondensationsprodukt die Formel  $C_{22}H_{18}NO_3Cl$  entsprechend nachstehender Strukturformel:



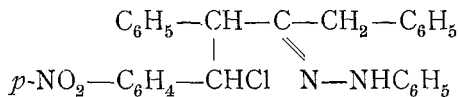
I. 0·2045 g Substanz ergaben 0·5258 g Kohlendioxyd und 0·0798 g Wasser.

II. 0·2384 g Substanz lieferten 0·0911 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{18}NO_3Cl$
	I	II	
C . . . . .	70·1	—	69·8
H . . . . .	4·33	—	4·75
Cl . . . . .	—	9·43	9·36

Phenylhydrazon. Beim Kochen mit der berechneten Menge Phenylhydrazin und dem gleichen Volumen 50 prozentiger Essigsäure in alkoholischer Lösung lieferte das Kondensationsprodukt nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols ein Phenylhydrazon von der Formel



Es bildet dunkelgelbe Prismen, die sich beim Erhitzen in der Kapillare bei 142° zersetzen.

0·2459 g Substanz lieferten 18·8  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 15° und 748  $mm$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_3O_2Cl$
N . . . . .	8·8	8·9

Die Knorr'sche Pyrazolinreaktion zeigt der genannte Körper nicht.

### Verhalten beim Erhitzen.

Im Vakuum erhitzt, zeigt dieses Kondensationsprodukt das gleiche Verhalten wie die analogen, bereits beschriebenen Körper; es spaltet bei zirka 200° Chlorwasserstoff ab. Die Zersetzung scheint hier spurenweise auch in anderer Richtung vor sich zu gehen, da Geruch nach Phenylelessigsäurechlorid wahrnehmbar war, ein Verhalten, welches Hertzka beim *p*-Methoxychlorbenzyl-dibenzylketon und Klages und Tetzner<sup>1</sup> beim *p*-Methoxychlorbenzyl-desoxybenzoin beobachtet hatten.

Der Hauptsache nach entsteht *o*-Nitrobenzal-dibenzylketon (1,3-Diphenyl-4-*o*-nitrophenylbuten-2-on).

0·2114 g Substanz ergaben 0·5947 g Kohlendioxyd und 0·0837 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{17}NO_3$
C . . . . .	76·7	76·95
H . . . . .	4·4	4·95

Versuche, Dibenzylketon mit Phenylacetaldehyd zu kondensieren, blieben erfolglos; sie führten stets zu öligen Schmierem, aus denen kein kristallisiertes Produkt gewonnen werden konnte.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt für die reichliche Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Teil werden ließ, meinen innigsten und aufrichtigsten Dank zu sagen.

<sup>1</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 35, 3971.