

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

965. Reychler, A. Outlines of physical chemistry. Translated by John McCrae. New York 1899.
 966. Friedr. Vieweg & Sohn. Verlagskatalog 1799 — 1899. Braunschweig 1899.

Der Vorsitzende:
 H. Landolt.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

173. W. Sernow: Brom-hexahydro-ortho-toluylsäure und ihre Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]
 (Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einiger Zeit, als ich die Hexahydro-meta-toluylsäure in Gegenwart von rothem Phosphor im offenen Gefässe bromirte, beobachtete ich die Bildung zweier isomerer Bromsäuren, die sich leicht trennen liessen¹⁾. Wahrscheinlich dieselben Säuren wurden auch von A. Einhorn erhalten²⁾. Die isomere Hexahydro-*p*-toluylsäure, obwohl selbst in zwei physikalisch-isomeren Modificationen existirend, giebt nur ein einziges Bromsubstitutionsproduct; überdies ist zu bemerken, dass sie schwerer als das *m*-Isomere bromirt wird, sodass das obenerwähnte Verfahren bei ihr keine Anwendung finden konnte, wie dies Einhorn gezeigt hat³⁾. Das Verhalten der *o*-Säure gegen Brom war bisher noch unerforscht.

Hexahydro-*o*-toluylsäure wurde nach Prof. W. Markownikow's Verfahren bereitet⁴⁾. Sie wurde aber nicht durch Dephlegmation, wie in der eben erwähnten Abhandlung beschrieben ist, vom Nebenproduct (Valeriansäure) getrennt, sondern man krystallisirte das Rohproduct aus kleinen Quantitäten Petroläther um, dessen letzte Spuren durch Abpressen entfernt wurden. Dieses Verfahren erhöht etwas die Ausbeute (fast bis 60 pCt.), ohne die Reinheit und folglich den Schmelzpunkt der Hydrosäure (50 — 52°) herabzudrücken.

¹⁾ Journ. d. Russischen Phys.-Chem. Gesell. 29, 482.

²⁾ A. Einhorn und R. Willstätter, Ann. d. Chem. 280, 106.

³⁾ Einhorn und Willstätter, ibid. 161.

⁴⁾ W. Markownikow, Journ. d. Russischen Phys.-Chem. Ges. 25, 631.

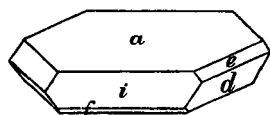
Die Säure digerirte man in einem Kőlbchen am Rückflusskőhler in Gegenwart von rothem Phosphor mit der theoretischen Menge Brom; im Anfang verlăuft die Reaction unter Selbsterwărmung, am Ende muss man im Wasserbade etwas erhitzen und noch kleine Mengen Brom zufőgen, um die Reaction zu Ende zu főhren.

Das Bromsăurebromid kann mit kaltem Wasser und auch mit Alkali gewaschen werden, ohne Verseifung zu erleiden; wenn nicht das ganze Bromanhydrid bromirt ist, wird es beim Waschen mit Alkali verseift und gelőst. Beim Erhitzen mit Wasser findet neben dem Verseifen auch die weitere Zerstőrung der Bromsăure statt. Um diese unzerlegt zu gewinnen, benutzte ich das vorsichtige Erhitzen des Bromsăurebromids mit der zwei- bis dreifachen Menge concentrirter Ameisensăure auf dem Sandbade, anfangs 15 — 20 Minuten in einem Kőlbchen, spăter in einer Schale, bis der grősste Theil der Ameisensăure verdampft war. Das ausgeschiedene Oel erstarrt ganz beim Erkalten; indem man das Product aus heisser Ameisensăure und dann aus heissem Petrolăther umkrystallisirt, erhălt man die Bromsăure in gut ausgebildeten, fast undurchsichtigen Krystallen. Die regelmăssigsten Krystalle werden aus einer Mischung von Petrolăther mit wasserfreiem Aceton im Exsiccator über Schwefelsăure ausgeschieden. Sie sind leicht in Aceton, Aether, Alkohol lősllich, schwerer in Benzol, Petrolăther, Ameisensăure, unlősllich in Wasser, concentrirter Bromwasserstoffsăure; sie schmelzen bei 97°.

0.2167 g Sbst.: 0.1854 g AgBr.

$C_8H_{13}BrO_2$. Ber. Br 36.19. Gef. Br 36.22.

Die Krystalle wurden unter dem Beistand von Hrn. Prof. W. Wernadsky untersucht. Sie gehőren zu der prismatischen Klasse des monosymmetrischen Krystallsystems.



$$a : b : c = 1.2560 : 1 : 1.4593.$$

$$\beta = 113^\circ 8'$$

Combination: $100 = i$, $001 = a$, $111 = e$, $1\bar{1}\bar{1} = d$,
selten $10\bar{1} = f$.

| | gemessen | berechnet |
|------------------------------|----------|-----------|
| 100:001 | 66° 54'* | — |
| 001: $\bar{1}01$ | 62° 53' | 63° 0' |
| $\bar{1}01:\bar{1}00$ | 49° 59' | 50° 6' |
| 100:111 | 46° 19'* | — |
| 111: $\bar{1}11$ | 68° 46' | 68° 59' |
| $\bar{1}11:\bar{1}00$ | 64° 44' | 64° 42' |
| 111:001 | 49° 41' | — |
| 001: $\bar{1}\bar{1}1$ | 72° 27' | 72° 24' |
| 111: $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ | 57° 44' | 57° 55' |

Die optische Axenebene ist 010; durch die Fläche a (001) ist im convergenten polarisirten Licht eine der Axen sichtbar.

Kalter Petroläther bringt Aetzfiguren hervor, die auf beiden 001 die Gestalt gleichschenkliger Dreiecke haben, deren beide gleiche Seiten hineingepresst sind, während die dritte convex ist; sie sind symmetrisch nach der Symmetrieebene und der Symmetrieaxe gelagert. Die meisten Krystalle sind mit Einschliessungen (wahrscheinlich Petrolätherdampfblasen) gefüllt, weswegen sie fast undurchsichtig erscheinen.

Specifisches Gewicht der schwersten Krystalle, in wässriger Bromwasserstoffsäure bei 19° bestimmt:

$$\text{I. } D_0 = 1.574; \text{ II. } D_0 = 1.5744.$$

Als Bromirungsproduct kommt nur die einzige Bromsäure vor, denn 1. auch Krystalle, welche ihrem Aussehen nach sich scharf von einander unterschieden, erwiesen sich bei näherer Untersuchung als ganz identisch; 2. krystallisierte man die Rückstände, welche bei der Reinigung der rohen Bromsäure zurückblieben, um, so war kein anderes chemisches Individuum bemerkbar: auch die aus der letzten, fast öligen Fraction ausgeschiedenen Krystalle hatten, aus Ameisensäure, dann aus Petroläther umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von etwa 95° und unterschieden sich in keiner Weise von der reineren Bromsäure der ersten Fraction.

Die Beimengungen in dem rohen Product bestehen aus einer ungesättigten Säure, die beim Erwärmen der Bromsäure mit Ameisensäure entsteht (siehe unten), und aus einer geringen Quantität des unverseiften Säurebromids.

Oxy-1-hexahydro-ortho-toluylsäure. Die Bromsäure giebt gar keine Salze: sie wird durch wässrige Alkalien in Oxysäure verwandelt; diese Reaction verläuft so schnell und vollkommen, dass, wenn man die alkoholische Lösung einer gewogenen Menge der Bromsäure in Gegenwart von Phenolphthaleïn mit Aetznatronlauge titirt, man den Neutralisationspunkt nicht bemerkt; schon die ersten Tropfen Alkali, die eine bleibende Färbung geben, entsprechen fast dem Ende der Reaction:



Bei einem Versuch wurden auf 0.4082 g der Bromsäure 13.95 ccm Aetznatronlösung (im ccm 0.00603 g metallisches Natrium) anstatt der zur Neutralisation der abgewogenen Säure erforderlichen 7.04 ccm, verbraucht. Da die Chamäleonprobe die Entstehung einer ungesättigten Säure nicht andeutet, beweist die verbrauchte Aetznatronmenge, dass ungefähr 98 pCt. der Bromsäure in Oxysäure verwandelt worden sind. Aus der angesäuerten Flüssigkeit extrahirt gewöhnlicher Aether ein neues Product, das nur Spuren Brom enthält und bromfrei ist, wenn die Lösung vor dem Ansäuern erwärmt wird.

Die Oxysäure, aus heissem Benzol umkrystallisirt, schmilzt bei 109°.

0.1734 g (im Sauerstoffstrome verbrannt): 0.1389 g H₂O, 0.3878 g CO₂.

0.1608 g » » » : 0.1298 g » 0.3878 g »

C₈H₁₄O₃. Ber. H 8.86, C 60.75.

Gef. » 8.90, 8.96, » 60.99, 61.04.

Dieselbe Oxysäure entsteht auch beim Kochen der Bromsäure oder ihres Bromanhydrids mit Wasser, Alkalien und in kleinen Mengen sogar mit alkoholischen Alkalien.

Die Oxysäure ist leicht löslich in Aceton, Aether, schwerer in kaltem Petroläther, Benzol; ihre Löslichkeit in Wasser, vermittelt Titiren der gesättigten Lösungen mit verdünnter Aetznatronlauge bestimmt, beträgt bei 19° 20 g für 1 L; mit Temperaturerhöhung nimmt auch die Löslichkeit rasch zu.

Die Salze der Oxysäure sind gut krystallisirbar.

Das Natriumsalz (C₈H₁₃O₃Na + 5 H₂O), durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit reiner Aetznatronlauge erhalten, krystallisirt ausgezeichnet im Exsiccator aus concentrirten, wässrigen Lösungen in langen, durchsichtigen, an der Luft verwitternden Nadeln oder Prismen; in Wasser sind sie äusserst leicht löslich.

0.2189 g Salz, auf 100° erhitzt, verloren 0.0731 g oder 33.39 pCt. Wasser, berechnet 33.21 pCt.; 0.1453 g entwässertes Salz, mit Schwefelsäure gegläht, gaben 0.0567 g Natriumsulfat, d. h. 12.63 pCt. Natrium anstatt 12.71 pCt.

Das Silbersalz ist schwer in kaltem Wasser löslich; etwas leichter in heissem; beim Abkühlen der heissen Lösungen scheidet es sich in Form eines wenig charakteristischen, krystallinischen Niederschlages aus; beim langsamen Abdunsten der wässrigen Salzlösung bilden sich lange, seidenglänzende, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln.

Eine schwach saure Natriumsalzlösung, die in 100 ccm ungefähr 0.75 g Oxysäure enthält, giebt sogleich Niederschläge, welche mit Salzen des Zinks, Mangans und Bleis weiss, des Kupfers fast weiss, des Kobalts hell rosenroth erscheinen.

In der Flüssigkeit aufbewahrt, wandeln sich einige dieser Niederschläge in deutliche Krystalle um. Die Salze des Quecksilberoxyds, Silbers, Baryums und Calciums geben keine Fällungen. Mit Nickel und Cadmium bilden sich langsam deutlich krystallinische Niederschläge.

Aethoxy-1-hexahydro-ortho-toluylsäure. Wird die Bromsäure mit 10-procentiger Aetznatronlösung in Alkohol erwärmt, so erscheint schon um 40° ein Bromkalium-Niederschlag. Die aus der alkalischen Flüssigkeit ausgeschiedene Säure entfärbte Permanganat und erstarrte zur Hälfte nur nach langem Stehen im Exsiccator; abgepresst und aus Benzol umkrystallisirt, schmolz sie ungefähr bei 86°.

Dem Schmelzpunkt nach, welcher dem der unten beschriebenen ungesättigten Säure nahe ist, konnte man erwarten, hier dieselbe Säure, mit einem flüssigen Isomeren verunreinigt, erhalten zu haben; aber stellt man mittels der Lösung frisch geschmolzenen Alkalis in absolutem Alkohol das reinere, leichter krystallisirbare Product dar, so gelingt es nicht, sogar nach wiederholten Krystallisationen aus concentrirter Ameisensäure und aus wässrigem Aceton, den Schmelzpunkt über 81° zu heben. Beim Verbrennen wurden folgende Zahlen erhalten:

0.136 g Subst.: 0.1210 g H₂O, 0.3254 g CO₂.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. H 9.67, C 64.51.

Gef. » 9.82, » 64.82.

Diese Zahlen stimmen genügend mit der Formel der Aethoxysäure: C₈H₁₃(OC₂H₅).CO₂H überein, die augenscheinlich nach der Gleichung sich gebildet hat:



(Vergl. O. Aschan, Ann. d. Chem. 271, 251).

Die Reaction verläuft ebenso leicht mit einer Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol, wird aber auch hier von ungesättigten Producten begleitet.

Aethoxy-1-hexahydro-ortho-toluylsäure vereinigt sich in reinem Zustande mit Brom garnicht und wird von kaltem Permanganat nicht angegriffen; sie ist leicht in Aceton und Petroläther löslich; von 1 L Wasser werden bei 15.5° 3.4 g der Säure aufgelöst, in heissem Wasser ist die Löslichkeit etwas bedeutender. Beim langsamen Krystallisiren aus concentrirter Ameisensäure werden grosse, gut ausgebildete Tafeln erhalten, die bei 81° schmelzen.

Δ⁶-Tetrahydro-ortho-toluylsäure.

Werden die Bromsäurekrystalle in siedendes wässriges Alkali eingetragen oder mit Wasser gekocht, so wird neben der Oxysäure noch eine krystallinische ungesättigte Säure gebildet. Diese zwei Substanzen trennt man leicht, indem man ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Petroläther benutzt: vorwiegend die ungesättigte Säure geht beim Ausschütteln der angesäuerten Lösung der Säuren mit Petroläther in letzteren über, und die Oxysäure bleibt im Wasser gelöst. Die ungesättigte Säure ist leicht löslich in Petroläther, Aceton, Alkohol, schwerer in concentrirter Ameisensäure und Wasser. (Die Löslichkeit in einem Liter Wasser bei 15.5° beträgt 0.73 g.) Beim Abkühlen der heissen Lösungen in diesen letzten Lösungsmitteln wird sie leicht in gut ausgebildeten, langen Nadeln erhalten, die bei 87° schmelzen. Die Analyse gab Zahlen, die der Tetrahydrosäure entsprechen:

0.1426 g Sbst.: 0.113 g H_2O , 0.3581 g CO_2 .

$C_8H_{12}O_2$. Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. » 68.49, » 8.80.

Die Säure entfärbt schnell Permanganat; in alkalischer Lösung, addirt sie leicht Brom und Bromwasserstoff. Um das Bromadditionsproduct zu erhalten, löst man die Säure in Schwefelkohlenstoff und fügt trocknes Brom im Ueberschuss hinzu; wenn man nach einigen Stunden den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom der freiwilligen Verdunstung überlässt, hinterbleibt ein krystallinisches Dibromid, das, aus Benzol umkrystallisirt, bei $155-156^\circ$ unter Gasentwicklung schmilzt.

0.1807 g Sbst.: 0.2256 g AgBr.

$C_8H_{12}Br_2O_2$. Ber. Br 53.33. Gef. 53.11.

Mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-Lösung giebt die Tetrahydrosäure in der Kälte ein krystallinisches Hydrobromid, das einen unbestimmten Schmelzpunkt (etwa $100-104^\circ$) hat und wahrscheinlich ein Gemenge der Isomeren ist, deren Trennung aus Mangel an Material nicht gelungen ist.

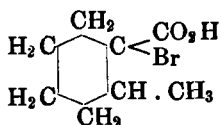
Wird die Bromsäure mit Chinolin $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 150° erhitzt, so entsteht dieselbe ungesättigte Säure; fast vollständige Bromwasserstoffsäureabspaltung findet auch beim Erwärmen mit Ameisensäure auf 100° statt; das nach Abdampfen der Ameisensäure zurückbleibende ungesättigte Product schmilzt ebenfalls bei 87° .

Cis-hexahydro-ortho-toluylsäure.

Man durfte erwarten, durch Austausch des Broms in der Bromsäure gegen Wasserstoff zur ursprünglichen Hydrosäure zu gelangen. Das gewöhnliche Reductionsmittel für Bromsäuren — Natrium-Amalgam in alkalischer Lösung in der Kälte — durfte hier keine Anwendung finden, da die Bromsäure sich leicht mit wässrigen Alkalien umsetzt, während die dabei entstehende Oxyssäure von Natriumamalgam unter den gegebenen Bedingungen nicht reducirt wird. Bequem genug erschien folgendes Verfahren: Sorgfältig zerkleinerte Bromsäure wurde mit überschüssigem Zinkstaub gemengt und in einem Kölbchen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen; im Anfang erfordert die Reaction eine Abkühlung; schüttelt man das Gemenge von Zeit zu Zeit, so ist die Reduction in $1-1\frac{1}{2}$ Stunden beendet. Das in dieser Weise erhaltene Product enthält weder Brom noch ungesättigte Producte. Die reducirt Säure wurde mit Petroläther extrahirt; nachdem der Petrolätherauszug getrocknet und verdunstet worden war, blieb eine ölige Säure zurück, die weder im Exsiccator noch durch

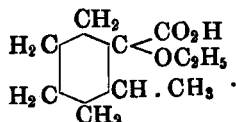
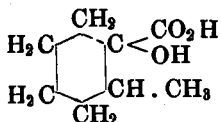
Abkühlen bis zu -15° in krystallinische Form gebracht werden konnte¹⁾. Um die Säure näher zu charakterisiren, stellte ich ihr Anilid, ebenso zum Zwecke des Vergleichs, auch das Anilid der ursprünglichen Säure dar; die Säuren wurden in Petrolätherlösung mit Phosphorpentachlorid in Chloranhydride umgewandelt und, nachdem das Phosphoroxychlorid verdampft worden war, mit trockenem Anilin behandelt. Die Anilide, mit verdünnter Salzsäure und Alkali gewaschen und aus wässrigem Alkohol, dann aus einer Mischung von Petroläther und Aceton umkrystallisirt, zeigten eine sehr bedeutende Schmelzpunktsdifferenz: das Anilid der krystallinischen (ursprünglichen) Säure schmilzt scharf bei 153° , das der flüssigen (bei der Reduction erhaltenen) bei $109-111^{\circ}$. Die beiden Anilide sind unmittelbar nach dem Waschen mit Alkali und Säure fast rein; sie brauchen nur einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt zu werden, um einen Schmelzpunkt zu zeigen, der bei weiterem Umkrystallisiren fast nicht mehr verändert wird. Das höher schmelzende Anilid krystallisirt aus Petroläther und Aceton in langen seideglänzenden Nadeln, das niedrighschmelzende in kleinen Blättchen, die in Form unregelmässiger sternförmiger Aggregate gruppirt sind. Dieses letztere Anilid ist anscheinend leichter, als das höher schmelzende, in einigen Lösungsmitteln löslich; es wird bisweilen aus Lösungen als dickes Oel ausgeschieden.

Da beim Bromiren nur die eine Bromsäure entsteht, wird man ihr die Constitutionsformel:



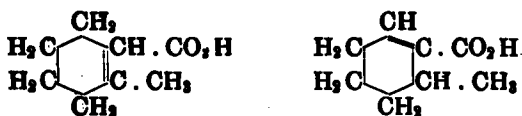
zuschreiben dürfen.

Dem entsprechend erhalten die Oxysäure, in welche die Bromsäure durch Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt wird, und die Aethoxysäure die Formeln:



¹⁾ Für die Reductionsversuche benutzte ich das reinste, wiederholt umkrystallisirte Präparat der Bromsäure.

Die ungesättigte Säure dürfte die Constitution einer Δ^1 -Tetrahydro- oder Δ^6 -Tetrahydro-Toluylsäure besitzen:



Denn, wie Ad. Baeyer für die Hydrophthalsäuren gezeigt hat, und wie bei ungesättigten Fettsäuren wiederholt beobachtet worden ist, sind diejenigen Isomeren die beständigsten, welche die Doppelbindung nächst dem Carboxyl enthalten. Welche von den beiden Formeln zu wählen ist, kann man nicht ganz sicher entscheiden, jedoch würde die Analogie mit Hydrophthalsäure benutzt werden können, wenn man die zweite Formel (Δ^6 -Tetrahydro-Säure) vorzieht. Denn die Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure geht in die Δ^2 - oder, was dasselbe ist, in die Δ^6 -Tetrahydrosäure über, wenn man die Δ^1 -Säure mit überschüssiger Aetzkalkilösung, bis ihr Salz ausgeschieden wird, was eine grosse Concentration und folglich eine sehr hohe Temperatur erfordert, eindampft¹⁾. Als ich meine Säure unter denselben Bedingungen dreimal erhitzt hatte (zuletzt schieden sich Tropfen des geschmolzenen Salzes aus), konnte ich keine Schmelzpunktveränderung bemerken; demnach muss die Säure, als gegen Aetzkali beständigste, eine asymmetrische, mit Δ^2 -Tetrahydrophthalsäure übereinstimmende Constitution besitzen, wie es durch die zweite der gegebenen Formeln ausgedrückt ist.

Was die Isomerie der beiden Hexahydrosäuren, der krystallinischen und der anderen, flüssigen, bei der Reduction erhaltenen betrifft, so sind dieselben augenscheinlich physikalisch isomer:



Hiernach muss bei der Bromirung und der darauffolgenden Reduction das beständige Isomere sich in das unbeständige fast vollständig umwandeln. Aehnliche Umwandlungen führen gewöhnlich zu den beständigen Modificationen (z. B.: Brommaleinsäure giebt bei der Reduction Fumarsäure²⁾; Brom- (oder Chlor-) Isocrotonsäure geben wechselnde

¹⁾ Ad. Baeyer, Reductionsproducte der Phtalsäure, Ann. d. Chem. 258, 209.

²⁾ Fittig, Petri, Ann. d. Chem. 195, 64; A. Michael, Journ. f. pr. Chem. 52, 317.

Quantitäten fester Crotonsäure¹⁾. Aber in den angeführten und in anderen gleichen Fällen ist das erste Isomere unbeständig und geht im Allgemeinen leicht in das andere über; dagegen ist die Hexahydro-ortho-toluylsäure sehr beständig und wird beim Erhitzen bis 200° weder durch concentrirtes Alkali noch durch conc. Chlorwasserstoffsäure verändert. Die Literaturangaben über dergleichen Umwandlungsfälle sind sehr spärlich, obwohl solche Fälle ebenfalls bisweilen beobachtet worden sind, z. B.: beim Bromiren der Hexahydrophthal-säure, und auch bei der Reduction ihres 1.4-Dibromderivats erhielt Baeyer²⁾ eine gewisse Quantität der weniger beständigen Isomeren.

Perkin hat eine Säure, welche eine mit der Hexahydro-ortho-toluylsäure identische Constitution besitzen soll, jedoch flüssig ist, synthetisch dargestellt; im Laufe der weiteren Untersuchung, führte er diese Säure in das Anilid über, das, mit Thierkohle gereinigt und sorgfältig umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von 66—68° hatte. Nachdem die synthetische Säure mit Chinolin und concentrirter Chlorwasserstoffsäure einige Tage erhitzt worden war, gab sie ein Anilid mit dem Schmelzpunkt 143—144°, welcher dem des Anilids aus Hexahydro-*o*-toluylsäure nahe ist. Deswegen hält er seine synthetische Säure für das maleïnoide Isomere der Hexahydro-*o*-toluylsäure, also sollte das Anilid der *cis*-Hydrosäure, der Darstellungsart gemäss, um 40° höher oder niedriger schmelzen. Es ist schwer anzunehmen, das die bei der Reduction erhaltene Säure ein Gemenge gleicher Quantitäten der Isomeren darstellt. Obwohl beim Krystallisiren ihres Anilids aus den Mutterlaugen ein etwas höher schmelzendes Product abgeschieden werden kann, besitzt das Anilid doch eine bestimmte Schmelztemperatur. Wenn den Reductionsproducten überhaupt etwas von dem krystallinischen Isomeren beigemenget ist, kann es demnach nur in sehr untergeordneten Mengen vorhanden sein.

Es wäre wünschenswerth, die flüssige Säure, welche bei der Reduction der Brom-hexahydro-*o*-toluylsäure entsteht, näher zu untersuchen, und ich beabsichtige, diese Untersuchung in möglichst kurzer Zeit durchzuführen.

Moskau, März 1899.

¹⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. 46, 266; vergl. J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 248, 290.

²⁾ Ad. Baeyer, Ann. d. Chem. 245, 172.
