

## 6. Hans Fiesselmann und Joachim Ribka<sup>1)</sup>: Über Methylendesoxybenzoine, II. Mitteil.<sup>2)</sup>: Die Dimerisierung der Methylendesoxybenzoine<sup>3)</sup>

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]  
(Eingegangen am 6. Oktober 1955)

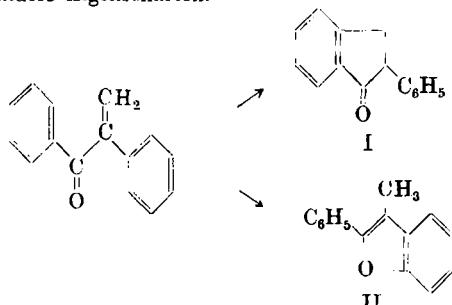
Methylendesoxybenzoine dimerisieren sich beim Stehenlassen, schneller beim Erhitzen, nach Art der Diensynthese zu Derivaten des 2,3-Dihydro-pyrans. Im Falle des Methylendesoxybenzoins und 4-Methoxy-methylendesoxybenzoins konnte die Konstitution der Dimeren durch oxydativen Abbau einwandfrei bewiesen werden. Eine Reihe anderer Dimerer wird beschrieben.

Wir haben vor kurzem berichtet, daß sich Desoxybenzoine unter der katalytischen Wirkung von Piperidin mit Formaldehyd zu Methylendesoxybenzoinen kondensieren lassen, und bereits darauf hingewiesen, daß die hervorstechendste Eigenschaft dieser Verbindung ihre Fähigkeit ist, sich leicht zu dimerisieren<sup>2)</sup>. Auf diese dimeren Methylendesoxybenzoine, ihre Bildung und Konstitution soll im folgenden näher eingegangen werden.

Läßt man Methylendesoxybenzoin vom Schmp. 29° offen oder verschlossen stehen, so färben sich die Kristalle bald gelb und zerfließen nach einer Woche zu einem gelben Öl, aus dem sich nach etwa 14 Tagen farblose Kristalle abscheiden. Sie schmelzen, aus Methanol umkristallisiert, bei 103.5–109°, geben die gleichen C, H-Werte wie das Methylendesoxybenzoin, entfärben gleichfalls Brom in Tetrachlorkohlenstoff, geben jedoch keine Reaktion nach Baeyer mit natriumcarbonatalkalischer Permanganatlösung. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazone zeigt einen Schmp. von 196°, während dasjenige des Methylendesoxybenzoins bei 227° schmilzt.

Da die Molekulargewichtsbestimmung in Campher nach Rast Werte ergab, die auf das Monomere zutrafen, sollen die wahrscheinlichsten Möglichkeiten, die für eine Isomerisierung des Methylendesoxybenzoins in Frage kamen, diskutiert werden.

So würde eine intramolekulare 1,2-Addition an die Doppelbindung zu 2-Phenylhydrindon(I) führen. Dieses ist aber bereits von W. v. Miller und G. Rhode<sup>4)</sup> beschrieben und zeigt andere Eigenschaften.



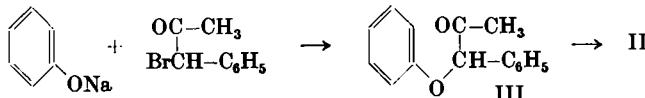
<sup>1)</sup> Dissertation. Erlangen 1952.

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: H. Fiesselmann u. J. Ribka, Chem. Ber. 89, 27 [1955].

<sup>3)</sup> Vorgetragen auf der Südwestdeutschen Dozententagung in Freiburg/Br., Okt. 1952; Angew. Chem. 64, 614 [1952]. <sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2096 [1892].

Ferner schien uns auch eine 1,4-Addition durchaus im Bereich des Möglichen zu liegen. Sie müßte 3-Methyl-2-phenyl-cumaron(II) ergeben.

Da diese Verbindung noch nicht beschrieben war, synthetisierten wir sie auf folgendem Weg:

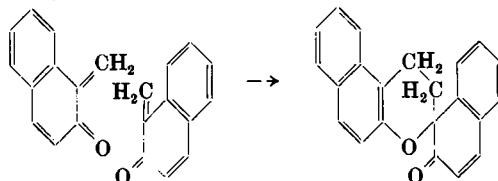


Die Umsetzung von Phenolnatrium mit  $\alpha$ -Bromphenylacetone erfolgte analog der Reaktion von Phenolnatrium mit Bromacetone nach P. K. Calaway und H. R. Henze<sup>5)</sup>. Das 1-Phenoxy-1-phenyl-propanon-(2) (III) wurde als schwach gelbes Öl in einer Ausbeute von 22.5% d. Th. erhalten; es gab ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 121°. K. Freudenberg<sup>6)</sup> erhielt dieselbe Verbindung, jedoch nur unrein, durch Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit dem Dimethylamid des Mandelsäurephenyläthers und beschreibt sie als ein „gelbes noch stickstoffhaltiges Öl“. In Übereinstimmung gibt er für das 2,4-Dinitrophenylhydrazon einen Schmp. von 121.5° an. III ließ sich mit kalter konz. Schwefelsäure nur in mäßiger Ausbeute (14.8% d. Th.) zum 3-Methyl-2-phenyl-cumaron (II) cyclisieren. Es schmilzt bei 33° und riecht angenehm nach Hyazinthen. A. Wacek und F. Zeisler<sup>7)</sup> versuchten die Synthese dieses Cumarons auf demselben Weg wie wir, jedoch ohne Erfolg. Schließlich erhielten sie diese Verbindung im Gemisch mit dem isomeren 2-Methyl-3-phenyl-cumaron durch Kondensation von  $\alpha$ -Hydroxy-propionophenon mit Phenol.

Da unser Umwandlungsprodukt des Methylendesoxybenzoins auch von II verschieden war, wiederholten wir die Molekulargewichtsbestimmungen. Kryoskopisch in Benzol fanden wir eindeutig Werte, die für das doppelte Molekulargewicht zutrafen; bei der schon bei Raumtemperatur verlaufenden Umwandlung findet also eine Dimerisierung des Methylendesoxybenzoins statt. Daß nach Rast in Campher das einfache, kryoskopisch in Benzol das doppelte Molekulargewicht gefunden wurde, ließ sich so deuten, daß das Dime re bei erhöhter Temperatur wieder in das Monomere zurückverwandelt werden kann.

Für die Bildung des Dimeren lassen sich ebenfalls mehrere Möglichkeiten voraussehen. Am wahrscheinlichsten erschien uns jedoch eine Dimerisierung nach Art einer Dienreaktion zu sein, die zu einem 2,3-Dihydropyranderivat führen müßte.

Dienreaktionen dieses Typs sind schon mehrfach beschrieben worden. Zuerst erkannt wurden sie von R. Pummerer und E. Cherbuliez<sup>8)</sup> bei der Dimerisierung des Naphtho-chinon-(1,2)-methids-(1).



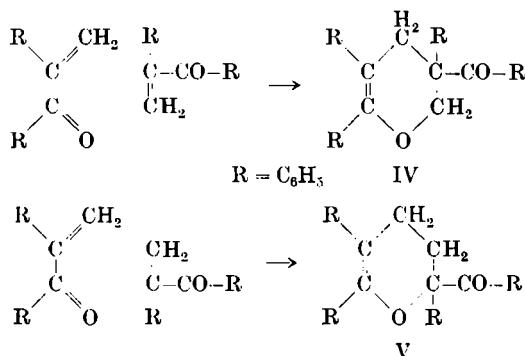
Nach dem gleichen Mechanismus verläuft auch die Dimerisierung des Acroleins, des Crotonaldehyds und des Vinyl-methylketons, die von K. Alder und Mitarbb.<sup>9)</sup> genauer untersucht wurde.

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **61**, 1356 [1939].      <sup>6)</sup> Chem. Ber. **80**, 158 [1947].

<sup>7)</sup> Mh. Chem. **33**, 5 [1952].      <sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1392 [1919].

<sup>9)</sup> K. Alder u. E. Rüden, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 920 [1941]; K. Alder, H. Offermanns u. E. Rüden, ebenda **74**, 926 [1941].

Die Dimerisierung des Methylendesoxybenzoins kann theoretisch zu zwei verschiedenen 2,3-Dihydro-pyranen IV oder V führen. In Analogie zur Dimerisierung der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyde bzw. Ketone ist V der Vorzug zu geben.



Für die Dimerisierung zu einem 2,3-Dihydropyrandervat sprach die Tatsache, daß immer nur ein Mono-2,4-dinitrophenylhydrazone vom Schmp. 196° und ein Monoxim vom Schmp. 183–184° erhalten wurde. Dagegen sprach zunächst der negative Ausfall der Baeyerschen Reaktion mit natriumcarbonatalkalischer Permanganatlösung. Es ist aber bekannt<sup>10)</sup>, daß ähnlich gebaute 2,3-Dihydro-pyrane gegen Permanganat indifferent sind.

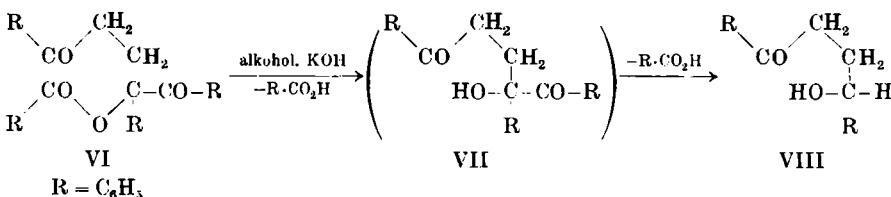
Die Dimerisierung des Methylendesoxybenzoins erfolgt beim Stehenlassen nach fünf Wochen erst zu 42 %. Zusatz von methanol. Kalilauge führt zu Didesylmethan, wie bereits berichtet<sup>2)</sup>. Auch verd. Schwefelsäure und Eisessig zeigten in der Kälte keinerlei beschleunigende Wirkung. Dagegen führte mehrstündigtes Erhitzen in Eisessig zu 55 % an dimerem Produkt, offensichtlich nur infolge der erhöhten Temperatur. Als beste Methode erwies sich nun 5 stdg. Erhitzen von Methylendesoxybenzoin allein auf 130°. Aus dem zähnen, rotbraunen Harz ließ sich durch Digerieren mit Methanol das Dimere in einer Ausbeute von 86 % isolieren.

Der Konstitutionsbeweis für das Dimere konnte auf zwei verschiedenen Wegen erbracht werden. Einmal durch oxydativen Abbau vor, und dann nach Öffnung des Dihydropyranringes.

Da sich die Doppelbindung durch die Baeyersche Probe nicht nachweisen ließ, versuchten wir die Oxydation mit Chromsäure. Hier müßte, falls Formel V zutrifft, der Benzoësäureester des 4-Hydroxy-1,4,5-triphenyl-pentan-dions-(1,5) (VI) entstehen. Tatsächlich ergab die Oxydation in Eisessig bei Raumtemperatur eine farblose, bei 116° schmelzende Verbindung in einer Ausbeute von 42.7 % d. Th., deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf den erwarteten Ester deuteten. Allerdings konnten nur ein Monodinitrophenylhydrazone und ein Monoxim erhalten werden. Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge in der Hitze konnte dann aber als das eine Reaktionsprodukt Benzoësäure isoliert werden. Das andere müßte 4-Hydroxy-1,4,5-triphenyl-

<sup>10)</sup> T. Y. Kao u. R. C. Fuson, J. Amer. chem. Soc. 54, 313 [1932].

pentan-dion-(1.5) (VII) sein. Die Analysenwerte der erhaltenen Substanz vom Schmp. 95° entsprachen jedoch nicht der erwarteten Verbindung. Eine genauere Untersuchung ergab, daß durch die alkoholische Kalilauge auch die Benzoylgruppe als Benzoësäure abgespalten wurde. Für das so entstandene 4-Hydroxy-1,4-diphenyl-butanon-(1) (VIII) stimmten auch die Verbrennungswerte. Dieselbe Verbindung war bereits von R. E. Lutz und J. S. Gillespie jr.<sup>11)</sup> durch Reduktion von *cis*- und *trans*-Dibenzoylähthylen mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten worden. Sie fanden einen Schmp. von 93°.



Durch diesen direkten oxydativen Abbau ist die Doppelbindung im dimeren Methylendesoxybenzoin nachgewiesen und gleichzeitig dessen Konstitution als 2.5.6-Triphenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran (V) weitgehend gesichert.

Auf einem zweiten Weg konnte diese endgültig bewiesen werden. Als cyclische Enoläther lassen sich Dihydropyranerivate mit Säuren aufspalten. In unserem Falle müßte hierbei 5-Hydroxy-1.2.5.6-tetraphenyl-hexan-dion-(1.6) (IX) entstehen. Wie die nachfolgende Oxydation ergab, wurde diese Verbindung bei der Hydrolyse mit methanol. Salzsäure sowohl in der Hitze als auch in der Kälte in 94-proz. Ausbeute erhalten. Mit Hydroxylamin-hydrochlorid reagierten beide Ketogruppen unter Bildung eines Dioxims.

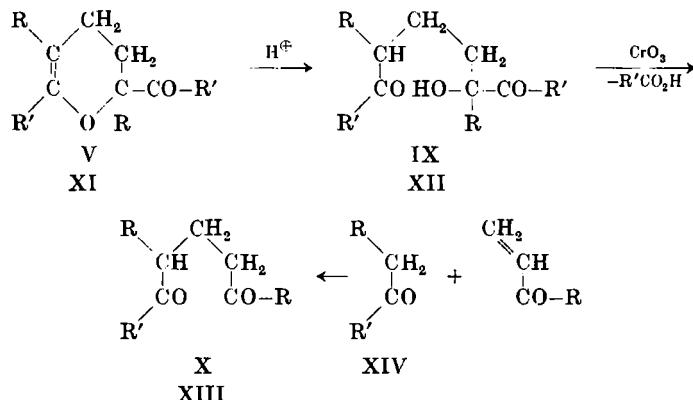
Der weitere Abbau mit Chromsäure bereitete zunächst wegen der geringen Löslichkeit Schwierigkeiten, die aber durch Oxydation in einer 70° warmen Suspension in Acetanhydrid überwunden wurden, ein Verfahren, das sich auch in anderen Fällen vorzüglich bewährt hat. Die neben Benzoesäure in 77-proz. Ausbeute erhaltene Verbindung vom Schmp. 96° stimmte in allen Eigenschaften mit dem von C. F. H. Allen und W. E. Barker<sup>12)</sup> durch Anlagerung von Desoxybenzoin an Vinylphenyl-keton erhaltenen 1.2.5-Triphenyl-pentan-dion-(1.5) (X) überein, eine Mischung ergab keine Schmelzpunktsdepression. Dieselbe Übereinstimmung wurde auch beim Dioxim festgestellt. Durch diesen Abbau war die Konstitution des dimeren Methylenesoxybenzoins eindeutig festgelegt, ihm kommt die Formel eines 2.5.6-Triphenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyrans (V) zu.

Auch das 4-Methoxy-methylendesoxybenzoin wandelt sich, analog dem Methylendesoxybenzoin, beim Stehenlassen in das Dimere um, jedoch noch langsamer. Es färbt sich erst nach Monaten gelb und zerfließt zu einem gelben Öl, aus dem sich das Dimere isolieren lässt. Auch hier kann die Dimerisierung durch einfaches Erwärmen wesentlich beschleunigt werden. So bildet sich bei 8 stdg.

<sup>11</sup>) J. Amer. chem. Soc. **72**, 2002 [1950]. <sup>12</sup>) J. Amer. chem. Soc. **54**, 736 [1932].

Erhitzen des Monomeren auf 160° ein braunes Harz, aus dem das Dimere in 72-proz. Ausbeute erhalten werden kann.

Die Frage, ob die Dimerisierung genau so wie beim Methylendesoxybenzoin verläuft und dem Dimeren die Konstitution eines 2,5-Diphenyl-6-anisyl-2-anisoyl-2,3-dihydro-pyrans (XI) zukommt, wurde wie oben geklärt. Zunächst wurde wieder der Dihydropyranring mit Säure aufgespalten und 5-Hydroxy-2,5-diphenyl-1,6-dianisyl-hexan-dion-(1,6) (XII) in 86-proz. Ausbeute



V, IX, X: R u. R' =  $C_6H_5$   
 XI, XII, XIII, XIV: R =  $C_6H_5$ ; R' =  $C_6H_4 \cdot OCH_3$  (p)

erhalten, das auch ein Dioxim bildete. Die Oxydation mit Chromsäure in Acet-anhydrid führte zu Anissäure in 47-proz. Ausbeute und zu 2,5-Diphenyl-1-anisyl-pantan-dion-(1,5) (XIII) in 70,5-proz. Ausbeute, welches mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin das Dioxim, in alkoholischer Lösung das bisher noch nicht beschriebene 2,5-Diphenyl-6-anisyl-pyridin lieferte. Vollkommen gesichert wurde die Konstitution des 2,5-Diphenyl-1-anisyl-pantan-dions-(1,5) (XIII) durch die Synthese. Durch Anlagerung von 4-Methoxy-desoxybenzoin (XIV) an Vinyl-phenylketon wurde eine Verbindung erhalten, die sich als identisch mit unserem Abbauprodukt erwies.

Durch einfaches Erhitzen ließen sich auch die anderen von uns beschriebenen Methylendesoxybenzoine<sup>2)</sup> dimerisieren (s. die Tafel S. 45).

Wir haben hier die Konstitution der Dimeren im einzelnen nicht aufgeklärt, glauben aber sicher zu sein, daß der Mechanismus der Dimerisierung der gleiche ist.

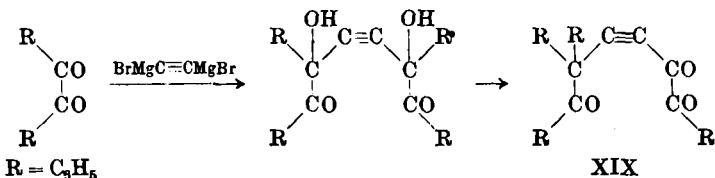
Die erhaltenen Dihydropyrane sind farblose, wohlkristallisierte Verbindungen, nur das Dimere des 4'-Nitro-methylendesoxybenzoins ist gelb. Versuche, auch das Methylendesoxyanisoin durch Erhitzen zu dimerisieren, blieben ergebnislos. Vielmehr entstand dabei durch eine Aufspaltung des Moleküls Anissäure und Anisol.

Erwähnt werden soll noch eine Beobachtung beim Versuch, das dimere Methylendesoxybenzoin mit Brom in Eisessig zu dehydrieren. Dabei wurde neben 2 farblosen Verbindungen vom Schmp. 228° bzw. 252° in der Hauptsache eine gelbe Verbindung vom Schmp. 212° erhalten. Alle Verbindungen erwiesen sich als bromfrei. Die gelbe

Übersicht über die dargestellten Dimerisierungsprodukte der Methylen-desoxybenzoine

R'	R''	 (p)R''·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · C(=O) - CH <sub>2</sub> - C(=O) · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · (p) Monomeres	 (p)R''·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - O - CO - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · R' · (p) Dimeres	Schmp.	Ausb.
H	H	Methylenedesoxybenzoin	2.5.6-Triphenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran (V)	109°	86%
OCH <sub>3</sub>	H	4-Methoxy-methylenedesoxybenzoin	2.5-Diphenyl-6-anisyl-2-anisoyl-2.3-dihydro-pyran (XI)	174°	72%
CH <sub>3</sub>	H	4-Methyl-methylenedesoxybenzoin	2.5-Diphenyl-6-p-tolyl-2-p-toluyl-2.3-dihydro-pyran (XV)	175–176°	65%
Cl	H	4-Chlor-methylenedesoxybenzoin	2.5-Diphenyl-6-p-chlorophenyl-2-p-chlorobenzoyl-2.3-dihydro-pyran (XVI)	167°	80%
H	OCH <sub>3</sub>	4'-Methoxy-methylenedesoxybenzoin	6-Phenyl-2.5-dianisyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran (XVII)	169–170°	82%
H	NO <sub>2</sub>	4'-Nitro-methylenedesoxybenzoin	6-Phenyl-2.5-bis-p-nitrophenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran (XVIII)	208–209°	50%

Verbindung ließ sich durch Behandeln mit warmer konz. Schwefelsäure in diejenige vom Schmp. 228° umwandeln. Die Verbindung vom Schmp. 212° besitzt die Summenformel C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, stellt demnach ein Oxydationsprodukt des Dimeren, dessen Formel C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> ist, dar. Nur ein Sauerstoff ließ sich durch Bildung eines Mono-2.4-dinitrophenylhydrazons vom Schmp. 253° als Ketogruppe nachweisen. H. Kleinfeller und F. Eckert<sup>13)</sup> beschreiben ebenfalls eine gelbe Verbindung vom Schmp. 212°, die sich mit konz. Schwefelsäure in eine Verbindung vom Schmp. 228° umwandelt. Sie erhielten diese Verbindung, als sie Benzil mit Bis-acetylenmagnesium-bromid umsetzten und das erhaltene Produkt mit alkohol. Salzsäure oder Brom in Eisessig<sup>14)</sup> behandelten. Die Identität unserer gelben Verbindung mit der von Kleinfeller wurde an Hand verschiedener Reaktionen sichergestellt. So gaben die Verbindungen selbst und die Monosemicarbazone keine Schmelzpunktsdepression. H. Kleinfeller konnte die Konstitution seiner Verbindung nicht festlegen, er nimmt hierfür die Formel eines 1.2.2.6-Tetraphenyl-hexin-(3)-trions-(1.5.6) (XIX) an.



<sup>13)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1598 [1929].

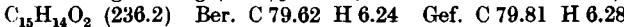
<sup>14)</sup> H. Kleinfeller, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 249 [1939].

Da nach unserer Ansicht die Bildung dieses Trions aus dem dimeren Methylendesoxybenzoin nicht möglich ist, haben wir die Einwirkung von Brom auf dieses noch eingehender untersucht. Hierüber soll jedoch gesondert berichtet werden.

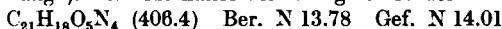
Wir danken dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügung gestellten Mittel.

#### Beschreibung der Versuche\*)

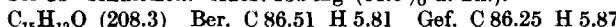
**1-Phenoxy-1-phenyl-propanon-(2) (III):** In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wird eine Lösung von 14.3 g (0.15 Mol) frisch destilliertem Phenol in 90 ccm trocknem Benzol im Verlauf von 4 Stdn. unter Rühren mit 3.4 g (0.15 Mol) feingeschnittenem Natrium versetzt und noch 6 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen werden zur weißen Paste im Verlauf einer halben Stunde 31.9 g (0.15 Mol)  $\alpha$ -Bromphenylacetone zugetropft. Dabei tritt Selbst erwärmung und Braufärbung auf. Anschließend wird noch 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Versetzen mit Äther wird vom abgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und das verbleibende rotbraune Öl i. Hochvak. rektifiziert. Dabei gehen 8 g (22.5% d. Th.) als farbloses Öl bei 130°/0.1 Torr über.



**2.4-Dinitrophenylhydrazone:** Darst. mit methanol. schwefelsaurer 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung<sup>2)</sup>. Aus Methanol verfilzte gelbe Nadeln vom Schmp. 121°.



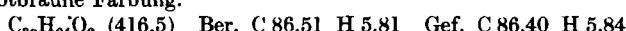
**3-Methyl-2-phenyl-cumaron (II):** 15 ccm konz. Schwefelsäure werden in einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt und hierzu unter kräftigem Schütteln 1.2 g (0.005 Mol) 1-Phenoxy-1-phenyl-propanon-(2) gegeben. Die entstehende tiefrote Lösung wird 1 Min. geschüttelt und auf gestoßenes Eis gegossen. Die entstehende milchige Emulsion mit Hyazinthengeruch wird zweimal ausgeäthert, die äther. Lösung mit Natriumhydrogen-carbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene schwach gelbe Öl wird in wenig wäßrigem Methanol in der Hitze gelöst. Beim vorsichtigen Abkühlen kristallisieren farblose Sternchen aus, die bei 33° schmelzen. Ausb. 155 mg (14.6% d. Th.).



**2.5.6-Triphenyl-2-benzoyl-2,3-dihydro-pyran (V):** a) in der Kälte: 20.8 g (0.1 Mol) Methylendesoxybenzoin werden im verschlossenen Kolben sich selbst überlassen. Die farblosen Nadeln beginnen nach 3 Tagen sich gelb zu färben und zerfließen nach einer Woche zu einem schwach gelben Öl, aus dem sich farblose Kristalle abscheiden. Nach 5 Wochen wird mit wenig Methanol durchgerührt und abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 108.5–109°. Ausb. 8.7 g (42% d. Th.).

b) durch Erhitzen in Eisessig: Nach 8stdg. Kochen einer Lösung von 1 g (0.005 Mol) Methylendesoxybenzoin in 3 ccm Eisessig fällt beim Versetzen mit Wasser ein braunes Öl aus, das mit Wasser gewaschen und mit wenig Methanol erwärmt wird. Beim Abkühlen kristallisiert das Dimere aus und zeigt nach dem Umkristallisieren aus Methanol den Schmp. von 108°. Ausb. 550 mg (55% d. Th.).

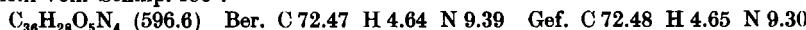
c) in der Hitze: Bei 5 stdg. Erhitzen von 10.4 g (0.05 Mol) Methylendesoxybenzoin auf 130° bildet sich ein zähes, rotbraunes Harz, das beim Digerieren mit Methanol farblose Kristalle liefert. Aus Essigester/Methanol Schmp. 108.5–109°, Ausb. 8.9 g (86% d. Th.); leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Alkohol und Eisessig lösen nur in der Hitze gut, Petroläther und Wasser lösen nicht. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird augenblicklich entfärbt. Die Baeycrsche Probe in Alkohol und Chloroform ist negativ. Mit konz. Schwefelsäure erhält man beim Erwärmen eine rotbraune Färbung.



Mol.-Gew. Gef. 215.7 (nach Rast), 411.5 (kryoskop. i. Benzol)

\*) Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

**2.4-Dinitrophenylhydrazone:** Darst. wie oben. Aus Essigester/Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 196°.

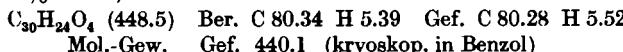


**Oxim:** Eine Lösung von 1.5 g des Dimeren und 2.5 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 12 ccm trocknem Pyridin wird 6 Stdn. unter gelegentlichem Umschwenken auf dem sied. Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen unter kräftigem Röhren in 150 ccm eiskalte, verd. Schwefelsäure eingegossen. Die ausgefallenen farblosen Flocken werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit wenig Methanol digeriert. Der Rückstand liefert aus Essigester feine Kristalle, die bei 183–184° unter Gelbfärbung und Zersetzung schmelzen. Ausb. 1.1 g (73% d. Th.).



**Aufspaltung zu monomerem Methylendesoxybenzoin:** 3.1 g (0.0075 Mol) dimeres Methylendesoxybenzoin werden in einem kleinen Fraktionierkolbchen im Metallbad erhitzt. Zwischen 250–260° gehen 2.6 g (84% d. Th.) eines schwach gelben Öles über, während eine geringe Menge eines braunen Harzes zurückbleibt. Das 2.4-Dinitrophenylhydrazone, dargestellt wie früher beschrieben, zeigt nach dem Umkristallisieren aus Essigester den Schmp. von 227° und gibt mit dem aus kristallisiertem Monomeren hergestellten keine Depression.

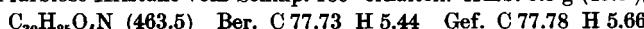
**Benzoesäureester des 4-Hydroxy-1.4.5-triphenyl-pentan-dions-(1.5) (VI):** Zu 10.4 g (0.025 Mol) 2.5.6-Triphenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran in 300 ccm Eisessig werden unter Röhren 6.5 g Chrom(VI)-oxyd in 100 ccm Eisessig im Verlauf von 2 Stdn. getropft. Danach wird unter kräftigem Röhren in 3 l Wasser eingegossen. Die ausgefallenen farblosen Flocken werden nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser in wenig heißem Methanol gelöst. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich farblose Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus währ. Methanol bei 116° schmelzen. Ausb. 4.8 g (43% d. Th.).



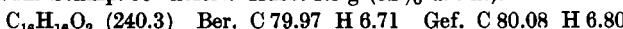
**Mono-2.4-dinitrophenylhydrazone:** Darst. wie oben. Aus Essigester/Methanol gelbbraune Kristalle vom Schmp. 240°.



**Monoxim:** 1.1 g (0.0025 Mol) des erhaltenen Benzoesäureesters und 1.7 g (0.025 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid werden in 10 ccm Pyridin gelöst und unter gelegentlichem Umschütteln 6 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird unter kräftigem Röhren in kalte, verd. Schwefelsäure eingegossen. Die ausfallenden farblosen Flocken werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Methanol werden farblose Kristalle vom Schmp. 189° erhalten. Ausb. 0.5 g (43.5% d. Th.).

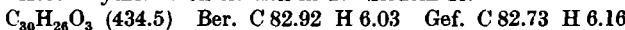


**4-Hydroxy-1.4-diphenyl-butanon-(1) (VIII):** Versetzt man eine Lösung von 8.9 g (0.02 Mol) des Benzoesäureesters des 4-Hydroxy-1.4.5-triphenyl-pentan-dions-(1.5) in 100 ccm Methanol mit einer solchen von 31 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser, so färbt sich das Gemisch sofort gelb und nach wenigen Minuten weinrot. Nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird der Alkohol weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die blutrote Lösung wird nacheinander mit verd. Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt eine rötliche Paste zurück, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ligroin und Benzol/Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 95° liefert. Ausb. 1.5 g (32% d. Th.).

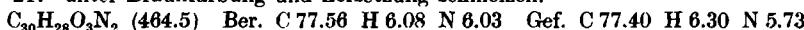


Die nach dem Ausäthern verbleibende alkalische Lösung wird mit überschüss. konz. Salzsäure versetzt, die ausgefallenen schwach gelben Flocken abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sublimation bei 105°/12 Torr ergibt 1.3 g (26.8% d.Th.) reine Benzoesäure vom Schmp. 122°.

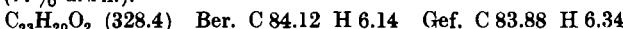
5-Hydroxy-1.2.5.6-tetraphenyl-hexan-dion-(1.6) (IX): 10.5 g (0.025 Mol) 2.5.6-Triphenyl-2-benzoyl-2.3-dihydro-pyran werden in 300 ccm Methanol in der Hitze gelöst, hierzu langsam 30 ccm konz. Salzsäure getropft und weiter im schwachen Sieden gehalten. Bereits nach wenigen Minuten beginnen sich farblose Kristalle abzuscheiden. Nach 1 Stde. wird gekühlt und die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Aus Dioxan erhält man rechteckige Blättchen vom Schmp. 246°, Ausb. 10.2 g (94% d. Th.), äußerst schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; nur in Pyridin, Dioxan und viel Acetanhydrid lösen sie sich in der Siedehitze.



Dioxim: Darst. wie voranstehend angegeben. Aus Dioxan farblose Nadeln, die bei 246–247° unter Braufärbung und Zersetzung schmelzen.



1.2.5-Triphenyl-pentan-dion-(1.5) (X): 500 ccm Acetanhydrid werden im Wasserbad auf 70° erwärmt und 10.8 g (0.025 Mol) 5-Hydroxy-1.2.5.6-tetraphenyl-hexan-dion-(1.6) darin suspendiert. Unter heftigem Röhren werden im Verlaufe von 20 Min. 2.5 g (0.025 Mol) Chrom(VI)-oxyd zugegeben und noch 1/2 Stde. auf 70° gehalten. Dabei tritt vollständige Lösung ein. Nach dem Abdestillieren des Acetanhydrids i. Vak. bis auf einen Rest von ca. 20 ccm wird unter heftigem Röhren auf einmal mit 500 ccm kaltem Wasser versetzt und solange gerührt, bis die Lösung vollkommen klar ist. Die abgeschiedenen gelbgrünen Kristalle werden zuerst aus Methanol und dann noch zweimal aus wässr. Methanol umkristallisiert. Farblose Rauten vom Schmp. 96°; Ausb. 6.31 g (77% d.Th.).

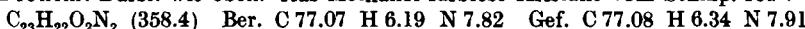


Mol.-Gew. Gef. 320.5 (kryoskop. in Benzol)

Ein nach den Angaben von Allen und Barker<sup>12</sup>) dargestelltes 1.2.5-Triphenyl-pentan-dion-(1.5) gab mit unserem Produkt keine Schmelzpunktsdepression.

Das nach dem Absaugen der gelbgrünen Kristalle erhaltene Filtrat wird zur Trockene eingedampft, der grüne Rückstand mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt, kurz am Wasserbad erwärmt, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wird der Äther abgeblasen und die verbleibenden glänzenden graugrünen Kristalle bei 100°/15 Torr sublimiert. Dabei werden 0.3 g Benzoësäure vom Schmp. 122° erhalten.

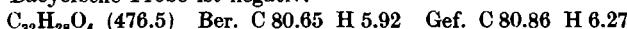
Dioxim: Darst. wie oben. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 161°.



2.4-Dinitrophenylhydrazone: Darst. wie oben. Aus Essigester feine orange Nadeln vom Schmp. 230°.



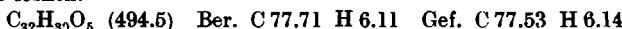
2.5-Diphenyl-6-anisyl-2-anisoyl-2.3-dihydro-pyran (XI): 4.76 g (0.02 Mol) 4-Methoxy-methylendesoxybenzoin werden in einem Kölbchen 8 Stdn. auf 160° erhitzt. Das rotbraune Öl scheidet beim Digerieren mit Methanol Kristalle ab, die abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Essigester/Methanol umkristallisiert werden. Man erhält 3.5 g (72% d. Th.) lange farblose Stäbchen. Sie lösen sich gut in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Acetanhydrid; Alkohol, Essigester und Eisessig lösen in der Hitze. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird augenblicklich entfärbt, die Lösung färbt sich aber bald rot. Die Baeyersche Probe ist negativ.



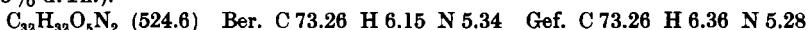
Mol.-Gew. Gef. 457.0 (kryoskop. i. Benzol)

5-Hydroxy-2.5-diphenyl-1.6-dianisyl-hexan-dion-(1.6) (XII): 4.76 g (0.01 Mol) 2.5-Diphenyl-6-anisyl-2-anisoyl-2.3-dihydro-pyran werden in wenig Benzol gelöst, 5 ccm konz. Salzsäure und anschließend soviel Methanol zugegeben, daß eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird auf dem Wasserbad 1/3 Stde. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Kristalle ab, die abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Essigester unter Zusatz von wenig Dioxan umkristallisiert werden. Man erhält farblose Prismen vom Schmp. 210°, Ausb. 4.25 g (86% d. Th.); in den meisten

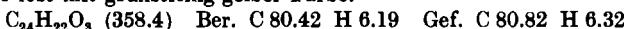
organischen Lösungsmitteln äußerst schwer, in der Hitze in viel Pyridin, Dioxan oder Acetanhydrid löslich.



**Dioxim:** Das Dioxim wurde, wie oben angegeben, aus 1 g (0.002 Mol) XII und 1.4 g (0.02 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 10 ccm Pyridin dargestellt. Aus Benzol/Methanol erhält man es in Form farbloser Sternchen vom Schmp. 195–196°. Ausb. 0.35 g (33.5% d.Th.).



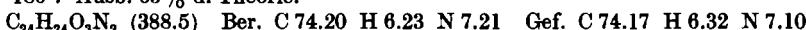
2.5-Diphenyl-1-anisyl-pentan-dion-(1.5) (XIII): a) durch oxydativen Abbau: 200 ccm Acetanhydrid werden auf 70° erwärmt, darin 4.9 g (0.01 Mol) 5-Hydroxy-2.5-diphenyl-1.6-dianisyl-hexan-dion-(1.6) suspendiert und unter kräftigem Rühren innerhalb einer halben Stunde 1 g (0.01 Mol) Chrom(VI)-oxyd zugegeben. Dabei wird die Temp. konstant auf 70° gehalten. Nachdem vollständige Lösung eingetreten ist, wird das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest von ca. 10 ccm i.Vak. abdestilliert und zu dem Rückstand unter heftigem Rühren auf einmal 500 ccm Wasser gegeben. Nach 1 Stde. ist die anfangs milchige Lösung klar geworden, und das Oxydationsprodukt hat sich kristallin abgeschieden. Die gelbgrünen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig wässr. Methanol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält dabei farblose Stäbchen vom Schmp. 91–92°, Ausb. 2.5 g (70.5% d.Th.); gut löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, weniger in Äther, nahezu unlöslich in Wasser und Petroläther. Kalte, konz. Schwefelsäure löst mit grünstichig-gelber Farbe.



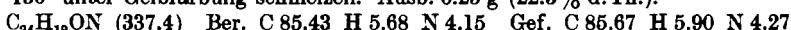
Beim Einengen der methanol. Mutterlauge werden noch 0.5 g Anissäure in Form farbloser Nadeln erhalten, die nach Sublimation bei 160°/15 Torr bei 181° schmelzen.

b) durch Michael-Addition: Zu 1.7 g (0.01 Mol) β-Chlorpropiophenon<sup>12)</sup> und 3.12 g Kaliumacetat in 20 ccm Methanol fügt man 2.26 g (0.01 Mol) 4-Methoxy-desoxybenzoin sowie konz. Natriummethylat-Lösung bis zur alkal. Reaktion. Nach 1<sup>1/4</sup> Stdn. Rückflußröhren wird die rote Lösung mit verd. Essigsäure angesäuert. Dabei schlägt die Farbe nach Gelb um. Man filtriert und kristallisiert die über Nacht ausgeschiedenen Kristalle aus Methanol um. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 91–92° und geben mit dem durch Oxydation erhaltenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 2.5 g (70% d.Th.).

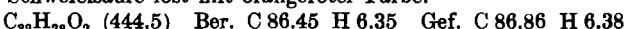
**Dioxim:** Darst. wie oben in Pyridin. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 185–186°. Ausb. 63% d. Theorie.



2.5-Diphenyl-6-anisyl-pyridin: 1.2 g 2.5-Diphenyl-1-anisyl-pentan-dion-(1.5) und 0.45 g Hydroxylamin-hydrochlorid werden in 15 ccm Methanol 7 Stdn. gekocht, gekühlt und unter kräftigem Rühren in 200 ccm Wasser eingegossen. Die abgeschiedenen farblosen Flocken werden, nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen, aus Methanol umkristallisiert; lange, verfilzte, farblose Nadeln, die bei 135–136° unter Gelbfärbung schmelzen. Ausb. 0.25 g (22.3% d.Th.).



2.5-Diphenyl-6-p-tolyl-2-p-toluyl-2.3-dihydro-pyran (XV): 2.2 g (0.01 Mol) 4-Methyl-methylendesoxybenzoin werden in einem Kölbchen 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Beim Digerieren mit Methanol scheidet die zähe, gelbrote Masse farblose Kristalle ab, die aus Essigester in Form farbloser Blättchen vom Schmp. 175–176° erhalten werden. Ausb. 1.4 g (65% d.Th.), leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, warmen Essigester und Eisessig, wenig in Methanol und unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Baeyersche Probe ist negativ, Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird augenblicklich entfärbt. Konz. Schwefelsäure löst mit orangefarbener Farbe.



2.5-Diphenyl-6-p-chlorphenyl-2-p-chlorbenzoyl-2.3-dihydro-pyran (XVI): 2.4 g (0.01 Mol) 4-Chlor-methylendesoxybenzoin werden während 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Das erhaltene gelbe, durchsichtige Harz gibt beim Anreiben mit Meth-

anol eine schwach gelbe Kristallmasse. Aus Essigester farblose Prismen vom Schmp. 167°. Ausb. 1.9 g (80% d. Th.), gut löslich in kaltem Benzol, in Essigester, Eisessig, Acetanhydrid und Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme. Methanol löst sehr schlecht. Die Baeyersche Probe ist negativ, Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort entfärbt. Konz. Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe.

$C_{30}H_{22}O_2Cl_2$  (485.4) Ber. C 74.23 H 4.57 Gef. C 73.96 H 4.79

6-Phenyl-2,5-dianisyl-2-benzoyl-2,3-dihydro-pyran (XVII): 2.4 g (0.01 Mol) 4'-Methoxy-methylendesoxybenzoin werden 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Beim Anreiben mit wenig Methanol kristallisiert das erhaltene rotbraune Harz durch. Man wäscht mit wenig Methanol und erhält aus Essigester/Methanol farblose Stäbchen vom Schmp. 169–170°. Ausb. 1.97 g (82% d. Th.), leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, heißem Essigester und Eisessig, in kaltem Methanol und Petroläther kaum löslich. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort entfärbt, die Baeyersche Probe ist negativ. Konz. Schwefelsäure löst mit oranger Farbe.

$C_{32}H_{28}O_4$  (476.5) Ber. C 80.64 H 5.92 Gef. C 80.45 H 5.95

6-Phenyl-2,5-bis-p-nitrophenyl-2-benzoyl-2,3-dihydro-pyran (XVIII): 2.5 g (0.01 Mol) 4'-Nitro-methylendesoxybenzoin werden 3 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Beim Verreiben der rotbraunen, harten Masse scheiden sich zunächst keine Kristalle ab. Beim mehrfachen Wiederholen und Verdunstenlassen des Lösungsmittels erhält man nach einigen Tagen gelb gefärbte Kristalle. Diese kristallisieren aus Essigester/Methanol in Form langer, gelber Stäbchen vom Schmp. 208–209°. Ausb. 1.25 g (50% d. Th.), leicht löslich in Essigester, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, wenig in Methanol. Die Baeyersche Probe ist negativ, Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort entfärbt. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe.

$C_{30}H_{22}O_6N_2$  (506.5) Ber. C 71.14 H 4.38 N 5.53 Gef. C 70.83 H 4.50 N 5.73

Versuch zur Dimerisierung von Methylendesoxyanisoin: Beim Erhitzen von Methylendesoxyanisoin während mehrerer Stdn. auf 130–140° werden nur dunkle, harzige Produkte erhalten, aus denen sich keine kristallinen Anteile isolieren lassen. Dabei tritt Aufspaltung des Moleküls ein, wie der folgende Versuch beweist:

0.5 g Methylendesoxyanisoin werden in einer Sublimationsbirne bei gewöhnlichem Druck 30 Stdn. auf 180° erhitzt. Dabei scheiden sich am Sublimationsfinger lange, farblose Nadeln ab (90 mg). Bei der Fortsetzung der Sublimation i. Hochvak. bei 120°/0.05 Torr erhält man 150 mg eines gelben, kristallinen Produkts. Beim Auskochen mit Wasser bleiben gelbe Kristalle zurück, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 133° schmelzen. Sie geben mit Anisol keine Schmelzpunktsdepression. Aus dem wässrigen Filtrat scheiden sich farblose Nadeln ab, die ebenso wie die bei der Sublimation erhaltenen bei 182° schmelzen. Sie erweisen sich als identisch mit Anissäure.

Einwirkung von Brom auf das dimere Methylendesoxybenzoin (2,5,6-Triphenyl-2-benzoyl-2,3-dihydro-pyran): 33.2 g (0.08 Mol) 2,5,6-Triphenyl-2-benzoyl-2,3-dihydro-pyran werden in 250 ccm Eisessig in der Hitze gelöst, 25 g (0.16 Mol) Brom in 50 ccm Eisessig langsam zugetropft und 8 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei tritt starke Bromwasserstoffentwicklung auf. Nach dem Abkühlen wird von den abgeschiedenen, tiefgelben Kristallen abgesaugt (Frakt. 1).

Bei längerem Stehenlassen des bräunlich-grünen Filtrats fallen farblose Kristalle aus, die aus Acetanhydrid als farblose Prismen vom Schmp. 228° in einer Ausbeute von 3.3 g anfallen. Der gelbe Filterrückstand (Frakt. 1) wird mit heißem Eisessig (ca. 350 ccm) solange digeriert, bis nur noch ein farbloses, krist. Pulver auf der Nutsche zurückbleibt. Nach dem Umkristallisieren aus Acetanhydrid werden farblose Stäbchen vom Schmp. 252° erhalten. Ausb. 4.9 g.

Gef. C 85.33, 85.38 H 6.41, 6.09

Aus dem gelben Filtrat scheiden sich beim Abkühlen gelbe Nadeln vom Schmp. 212° ab. Ausb. 11.7 g.

Die gelbe Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Methylenchlorid und Dioxan, weniger gut in Essigester, Benzol, Eisessig und Alkohol. Mit kalter konz. Schwefelsäure erhält man eine blutrote Lösung, aus der sich die gelbe Verbindung unverändert wieder abschei-

det. In der Wärme erleidet sie mit konz. Schwefelsäure eine Umlagerung (siehe unten) und ist nach Misch-Schmelzpunkt und Eigenschaften identisch mit der von Kleinfeller und Eckert<sup>13)</sup> erhaltenen Verbindung.

$C_{30}H_{20}O_3$  (428.5) Ber. C 84.09 H 4.71 Gef. C 83.90, 83.88 H 5.05, 4.98

2.4-Dinitrophenylhydrazone der gelben Verbindung: 0.5 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin werden vorsichtig unter schwachem Erwärmen in 2 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, mit 25 ccm Methanol verdünnt und hierzu eine Lösung von 0.5 g der gelben Verbindung in wenig Methanol/Benzol gegeben. Beim Eindunsten der Lösung werden orange Kristalle erhalten, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Zur Reinigung wird in Methylchlorid gelöst und mit Methanol versetzt, dabei scheiden sich feine rötliche Stäbchen aus, die bei 253° (Zers.) schmelzen.

$C_{36}H_{24}O_6N_4$  (608.6) Ber. N 9.21 Gef. N 8.93

Einwirkung von warmer konz. Schwefelsäure auf die gelbe Verbindung: Läßt man auf die gelbe Verbindung warme konz. Schwefelsäure nach Kleinfeller<sup>14)</sup> einwirken, so erhält man eine farblose Verbindung, die, aus Acetanhydrid umkristallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 228° liefert. Sie ist identisch mit der bei der Bromeinwirkung auf das dimere Methylendesoxybenzoins erhaltenen farblosen Verbindung vom Schmp. 228°. Sie stellt ein sekundäres Umwandlungsprodukt der gelben Verbindung dar. Mit einem nach Kleinfeller dargestellten, vom Benzil ausgehenden Produkt ergibt sich keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{30}H_{20}O_3$  (428.5) Ber. C 84.09 H 4.71 Gef. C 83.85 H 5.19

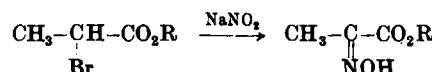
## 7. Wilhelm Treibs und Heinz Reinheckel: Synthesen mit Dicarbonsäuren, XVI. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über $\alpha$ -Oximino- und $\alpha,\alpha'$ -Dioximino-dicarbonsäureester und ihre Reduktion zu Aminosäuren<sup>2)</sup>

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 12. Oktober 1955)

Einwirkung von Natriumnitrit auf  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-dicarbonsäureester führte zu  $\alpha$ -Oximino- und  $\alpha,\alpha'$ -Dioximino-dicarbonsäureestern, die zu den freien Säuren verseift und mit Zinn und Salzsäure zu  $\alpha$ -Amino- und  $\alpha,\alpha'$ -Diaminosäuren reduziert wurden.

1893 und 1894 erhielt M. G. Lepercq<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Brom-propionsäureester und Natriumnitrit durch Erhitzen in Alkohol oder Stehenlassen in wäßrig-alkoholischer Lösung den  $\alpha$ -Oximino-propionsäureester, den er als  $\alpha$ -Nitroso-propionsäureester bezeichnete.



Dieselbe Reaktion führte er mit  $\alpha$ -Brom-buttersäureester durch<sup>4)</sup>. Diese wenig beachtete Reaktion, deren stöchiometrischen Ablauf wir zur Zeit untersuchen, erlaubt also, falls sie sich allgemein anwenden lässt, von  $\alpha$ -halogenierten Säurederivaten zu  $\alpha$ -Ketosäurederivaten zu gelangen. Bei Umsetzung der  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-dicarbonsäureester mit Natriumnitrit müßten die

<sup>1)</sup> XV. Mitteil.: R. Mayer u. E. Alder, Chem. Ber. 88, 1866 [1955].

<sup>2)</sup> H. Reinheckel, Dissertat. Universität Leipzig 1955.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France (3) 9, 630 [1893]; 11, 295, 297 [1894].

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France (3) 11, 883 [1894].