

Die Kristalle der Fraktion 4 sind am Boden des Gefäßes in Öl eingelagert. Sämtliche Verunreinigungen der Synthese sind in dieser Fraktion enthalten und erschweren die Kristallisation. Beim Abnutschen wird das dünnflüssige Öl durchs Filter abgesaugt.

Das DL-Hydroxyprolin bildet kleine farblose Blättchen, das DL-*allo*-Hydroxyprolin farblose, quaderförmige Kristalle.

Ausbeuten, bezogen auf Allyl-acetamino-malonester:

1. DL-Hydroxyprolin	4.1 g	31.3 %	3. DL- <i>allo</i> -Hydroxyprolin	3.4 g	26 %
2. Gemisch	2.4 g	18.3 %	4. Unreine Endfraktion	0.2 g	1.5 %

Zur *Reinheitsprüfung* wurden wenige mg Substanz einer jeden Fraktion in Wasser gelöst und elektrophoretisch ( $p_H = 1.9$ ; 50 Volt/cm) geprüft<sup>14)</sup>. Die Sichtbarmachung erfolgte durch Ninhydrin. Nach einer Laufzeit von 1 Stde. waren die gelben Banden um etwa 1.5 cm voneinander getrennt, wobei das DL-*allo*-Hydroxyprolin weiter gewandert war.

1. und 3. waren elektrophoretisch rein, 2. erwies sich als ein Gemisch aus Normal- und *allo*-Hydroxyprolin zu etwa gleichen Teilen, das wieder über die Kupfersalze getrennt werden kann.

Das Pherogramm von 4. zeigte außer *allo*-Hydroxyprolin noch 4 weitere Banden, die vom Acetamino-malonester (Glycin) und von Allyl-acetamino-malonester stammen.

ERNST OTTO FISCHER und ANTON WIRZMÜLLER

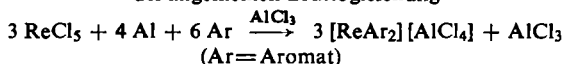
Über Aromatenkomplexe von Metallen, XII<sup>1)</sup>

## RHENIUM(I)-KOMPLEXE DES BENZOLS UND MESITYLENS

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 14. Mai 1957)

Durch Umsetzung des Systems  $\text{ReCl}_5/\text{AlCl}_3/\text{Al}$  mit Mesitylen bei  $130^\circ$  unter Stickstoff am Rückflußkühler bzw. mit Benzol im Bombenrohr wurde im Sinne der allgemeinen Bruttogleichung



hellgelbes, gegen Hydrolyse völlig beständiges  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]^\oplus$ - und  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$ -Kation dargestellt. Die freien Basen sind stabil. Der dem Durchdringungskomplexcharakter beider Kationen entsprechende Diamagnetismus wurde durch magnetische Untersuchungen an



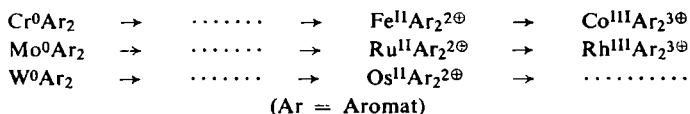
bewiesen. Die Reduktion zum ungeladenen Elementkomplex gelang nicht.

In einer Reihe von Arbeiten konnten wir in letzter Zeit über den Ausbau eines mit der Synthese des  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  erstmals klar sich abzeichnenden neuen Metallkomplexsystems zwischen Übergangsmetallen und ungeladenen Aromaten vom Benzoltyp

<sup>1)</sup> XI. Mittel.: E. O. FISCHER und R. BÖTTCHER, Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen.

berichten. So fand sich zunächst, daß Molybdän und Wolfram in der 6. Nebengruppe des Periodensystems ebenfalls entsprechende Elementkomplexe bilden, welche sich wie der des Chroms auch in eine kationische Stufe mit den Metallen in der Oxydationszahl +1 überführen lassen. In der 8. Nebengruppe gelang es dann in der Folge, am  $\text{Fe}^{\text{II}}$  eine entsprechende Verbindungsbildung mit Mesitylen, Tetralin, *o*-Xylol u. a. nachzuweisen. Hieran schlossen sich seither auch Mesitylenkomplexe mit  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Os}^{\text{II}}$  und  $\text{Rh}^{\text{III}}$ , und ein wesentlich labilerer mit  $\text{Co}^{\text{III}}$ . In der 5. Nebengruppe schließlich ließ sich vor kurzem ein ungeladenes  $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  erhalten<sup>2)</sup>. Damit stand nun vor allem noch für die 7. Nebengruppe die Frage offen, ob auch hier der neuartige Komplexotyp zugänglich sein würde.

Aus den bei den vorerwähnten Untersuchungen gesammelten Erfahrungen konnte bereits die Folgerung gezogen werden, daß die komplexe Bindung des aromatischen Sechsrings zum Metall schwächer ist als die des Cyclopentadienylfünfrings. Der Erreichung oder zumindest Annäherung an eine stabilisierende Edelgaskonfiguration durch Einbeziehung der gesamten  $\pi$ -Elektronen der aromatischen Systeme kommt bei den neuen Verbindungen eine weit größere Bedeutung zu als bei den Cyclopentadienylkomplexen. So ist auch der bei letzteren oft weite Spielraum der Oxydationszahlen der zentralen Metalle hier viel enger und häufig nur auf eine einzige beschränkt. Das Auftreten isoelektronischer Reihen nach



läßt sich bereits an Hand des gegenwärtigen Standes der Arbeiten klar erkennen. Die verminderte Stabilität der Sechsringkomplexe darf im übrigen wohl der Tatsache zugeschrieben werden, daß bei diesen eine zusätzliche Coulombsche Anziehung im Molekül, wie sie entsprechend der Aromatisierung des Cyclopentadienylringes und damit dessen negativer Ladung gegenüber positiven zentralen Metallen bei den Fünfringverbindungen anzunehmen ist, nicht mehr vorliegt.

Angesichts solcher Überlegungen konnten für die Versuche mit Mangan, welches zunächst als Komplexmetall der 7. Nebengruppe in Aussicht genommen war, von vornherein besondere Schwierigkeiten erwartet werden. Hier hatte schon die entsprechende Di-cyclopentadienyl-Verbindung  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  eine auffallende Labilität der Durchdringungskomplexbildung gezeigt. Sie geht mit steigender Temperatur stetig mehr in eine reine Ionenbeziehung zwischen Ring und Metall über. Damit war für den Sechsring als Komplexligand eine noch gesteigerte Instabilität zu vermuten.

Gleichwohl wurde zunächst eine ganze Reihe von Versuchen an den Systemen  $\text{MnCl}_2/\text{AlCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{MnCl}_2/\text{AlCl}_3/\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  durchgeführt. Es wurde bei diesen jeweils noch Al-Pulver als Reduktionsmittel zugesetzt, da zufolge der Edelgaskonzeption für den gesuchten Mangankomplex maximale Stabilität bei der Oxydationszahl +1 des Metalls zu erwarten war. Das Vorkommen einer solchen ist z. B. im farblosen  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  wohl gesichert<sup>3)</sup>. Die unter verschiedenen Variationen hinsichtlich

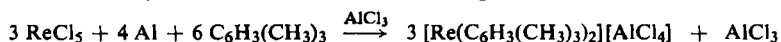
<sup>2)</sup> E. O. FISCHER und H. P. KÖGLER, Chem. Ber. 90, 250 [1957].

<sup>3)</sup> W. D. TREADWELL und W. E. RATHS, Helv. chim. Acta 35, 2259 [1952].

Temperatur und Konzentrationen durchgeführten Ansätze erbrachten jedoch keinerlei Erfolg. Es ließ sich kein komplexes, hydrolysenbeständiges  $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{\oplus}$  oder  $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]^{\oplus}$ -Kation erhalten oder auch nur kurzfristig beobachten.

So wurde in der Folge zum homologen Rhenium übergegangen, welches auf Grund seiner immerhin stärker ausgeprägten Komplexbildungstendenz eher auf einen Erfolg hoffen ließ. Als Halogenid fand  $\text{ReCl}_5$  Verwendung, wie es bei der Chlorierung des Metalls anfällt. Zum Aromaten, als welcher wegen der besseren Stabilität im Aquosystem zunächst Mesitylen eingesetzt wurde, sowie zum  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator wurde wieder Al zugegeben, um die erforderliche Reduktion zum  $\text{Re}^{\text{I}}$  zu ermöglichen. Der erste Versuch, unter Stickstoff am Rückflußkühler bei Siedetemperatur durchgeführt, schien in seinem Verlauf zunächst nicht sonderlich für ein Gelingen zu sprechen. Ohne den erwarteten charakteristischen Farbwechsel bildete sich eine dunkelbraune Lösung, deren Rückstand nach dem Abziehen des gleichzeitig als Reaktionsmedium verwendeten Mesitylens bei der Hydrolyse mit Eiswasser eine lediglich schwach hellgelb gefärbte wäßrige Lösung ergab. Diese zeigte jedoch mit den üblichen Fällungsmitteln für Aromatenkomplekkationen sofort Fällungen. So ließ sich ein helloranges Reineckeat und ein nahezu farbloses Tetraphenylborat sowie Hexafluorophosphat in jeweils sehr geringer Menge erhalten. Daraufhin wurden Temperatur und Konzentration der Komponenten eingehender variiert und die Ausbeuten an dem besonders gut kristallisierenden Reineckeat so lange gesteigert, bis sich schließlich eine Analyse desselben durchführen ließ. Sie bestätigte das Vorliegen des erhofften  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]^{\oplus}$ -Kations als  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ .

Seine Entstehung darf wohl im Sinne der Bruttogleichung



angenommen werden, wenngleich bis zum Abschluß der inzwischen im weiteren Fortschreiten befindlichen Untersuchungen über den Reaktionsgang auch eine Disproportionierung eines höherwertigen  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]^{\text{x}\oplus}$ -Kations bei der hydrolytischen Zersetzung noch als eventuell möglich erachtet werden muß.

Die sofort am Mesitylenkomplex zu erkennende gute Beständigkeit, welche sich an der Stabilität der freien Base in Alkaliläugen zeigt, gab auch noch die Veranlassung, Benzol als Ligand zu untersuchen. Bei diesem war schon früher gefunden worden, daß es wesentlich leichter der Abspaltung in wäßrigen Medien unterliegt. Nur bei den komplexen Kationen des Cr, Mo und W ist es hiergegen genügend stabil, während es bei V, Fe, Ru, Os, Co und Rh durch das stark polare  $\text{H}_2\text{O}$  rasch unter Hydratisierung der Metallkationen abgedrängt wird. Dieser Vorgang erfolgt nach bisherigen Beobachtungen in der 8. Nebengruppe bei homologen Elementen mit einer gewissen Verlangsamung bei steigendem Atomgewicht derselben.

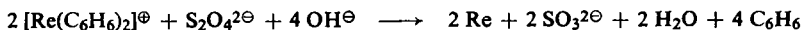
Entgegen den Erfahrungen am Vanadin, bei welchem  $\text{C}_6\text{H}_6$  mit  $\text{VCl}_4$  bei Anwesenheit von  $\text{AlCl}_3$  und Al bereits beim Erhitzen unter Rückfluß unter Komplexbildung in Reaktion tritt, mußte hier wieder, wie früher beim Chrom und Molybdän, die Umsetzung im Bombenrohr erzwungen werden. Bei einer Temperatur von  $130^\circ$  ließ sich die Entstehung einer ganz ähnlich wie beim Mesitylen dunkelbraun gefärbten Reaktionsmischung beobachten. Sie wurde mit Eiswasser zersetzt und die schwach

gelbe Lösung, welche auch auf Zusatz von NaOH klar blieb, mit Tetraphenylborat gefällt. Das aus Aceton/Wasser und nachher nochmals aus Aceton/Äther umkristallisierte hellgelbliche Produkt zeigte die Zusammensetzung des erwarteten  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ .

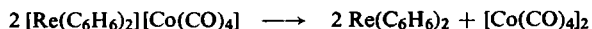
#### Eigenschaften von $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]^{\oplus}$ und $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{\oplus}$

Beide Aromatenkationen des durch Komplexbildung stabilisierten  $\text{Re}^{\text{I}}$  sind völlig stabil gegen Hydrolyse. Bei Luftabschluß erfolgt auch im Laufe von Tagen keinerlei Zersetzung der hellgelben wäßrigen Lösungen. An der Luft läuft sie hingegen langsam ab, etwas rascher mit 3-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Fällungen lassen sich erhalten mit Reineckeat, Pikrat, Tetraphenylborat, Hexafluorophosphat, auch ein mäßig lösliches, nahezu farbloses Perrhenat und gelbes Tetracarbonylocobaltat(−I) sind zugänglich. Hingegen können im Gegensatz etwa zu  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{\oplus}$  das Jodid und Perchlorat nicht aus wäßrigem Medium gefällt werden.

Von besonderem Interesse war die Frage der Reduzierbarkeit zu ungeladenen Elementkomplexen. Bei Versuchen, mittels Dithionits das  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{\oplus}$ -Kation in alkalischer Lösung unter Stickstoff zu einem solchen zu reduzieren, blieb die überlagerte Benzolphase völlig farblos, es schied sich lediglich metallisches Rhenium ab. Dies spricht für einen Ablauf der Reaktion im Sinne von



Auch ein Ansatz, unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Ausschluß etwa durch trockene thermische Zersetzung von gelbem  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$  in einer innermolekularen Redoxreaktion gemäß



das ungeladene Metallorganyl zu erhalten, blieb erfolglos. Es bildete sich dabei neben  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  wieder Rheniummetall. Der Ausgang dieser Versuche legt es nahe, ungeladenes  $\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  für zumindest äußerst instabil zu halten. Die Ursache könnte in der auch bei anderen Umsetzungen bisher stets bestätigt gefundenen Erfahrung liegen, daß bei den Komplexen mit ungeladenen Sechsringaromaten Elektronenbesetzungen der zentralen Übergangsmetalle über eine Edelgaskonfiguration hinaus nicht mehr stabil sind. So trat auch bei  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]^{2\oplus}$  bei allen Reduktionsversuchen bisher stets Zersetzung auf,  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  widersteht einer Reduktion selbst mit Alkalimetallen in fl.  $\text{NH}_3$  und bleibt dabei unangegriffen. Demgegenüber wird das mit letzterem elektronenisostere  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  hier unter Fe-Abscheidung sofort zerstört.

Der Durchdringungskomplexcharakter der neuen Kationen wurde durch magnetische Untersuchungen bewiesen. Während freies  $\text{Re}^{\text{I}}$  6 ungepaarte Elektronen aufweist, muß durch den paarweisen Eintritt der je drei  $\pi$ -Elektronenpaare eben Diamagnetismus für dieses resultieren. Im Falle des Mesitylenkomplexes wurde das Reineckeat  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$  untersucht. Entsprechend molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{290^\circ\text{K}} = + 6.155 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{200^\circ\text{K}} = + 9.120 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

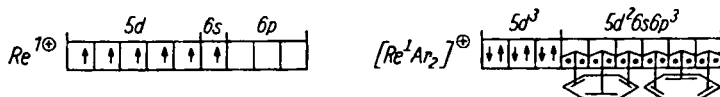
$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = + 19.905 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

fand sich ein effektives magnetisches Moment von 3.82 Bohrschen Magnetonen. Dies entspricht drei ungepaarten Elektronen (theoret. 3.87 B. M.), die zufolge dem  $\text{Cr}^{\text{III}}$  im Reineckeatanion auftreten müssen. Das Kation ist damit diamagnetisch.

Im Falle des Benzolkomplexes wurde auf das Tetraphenylborat  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  zurückgegriffen, um jeglichen Paramagnetismus auch vom Anion her auszuschließen. Entsprechend molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{295^\circ\text{K}} = -193 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol} \quad \chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -135 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

fand sich der die Bindungsauffassung bestätigende Diamagnetismus. Das untenstehende Besetzungsschema gibt abschließend nochmals anschaulich die Verhältnisse hinsichtlich der Aromatenbindung wieder.



Die Untersuchungen über die Komplexbildung des Rheniums mit Benzol und seinen Homologen werden fortgesetzt.

Wir danken der SÜDCHEMIE A.G., München, für großzügige Unterstützung des einen von uns (A. W.), der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die Gewährung von Sachbeihilfen. Herr cand. phys. W. MEER, Physikal. Inst. der Technischen Hochschule München, führte freundlicherweise die magnetischen Untersuchungen durch.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Di-mesitylen-rhenium(I)-reineckeat

In einen 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer und Rückflußkühler mit aufgesetztem Hg-Ventil versehen ist, gibt man 50 ccm absol. Mesitylen, 2.5 g (19 mMol) fein zerriebenes  $\text{AlCl}_3$  und 200 mg (7.5 mMol) Al-Pulver. Dann spült man gründlich mit gereinigtem Stickstoff und gibt im Gegenstrom desselben 2.0 g (5.5 mMol)  $\text{ReCl}_5$  zu, wie es bei der Chlorierung des Metalls erhalten wird. Das dunkle Reaktionsgemisch wird nun ca. 20 Stdn. unter kräftigem Rühren auf  $130^\circ$  erwärmt. Anschließend läßt man abkühlen und zieht das überschüssige Mesitylen bei möglichst niedriger Temperatur i. Vak. ab. Der Kolben wird in Eiswasser eingestellt und der erhaltene dunkle Reaktionsrückstand unter Stickstoff mit ca. 100 ccm Eiswasser vorsichtig hydrolysiert. Die erhaltene wäßrige Lösung trennt man ab, zweckmäßigerweise, indem man das Gemisch durch ein dichtes Faltenfilter filtriert, das zuvor sorgfältig in einen weiten, mit Stickstoff gefüllten Scheidetrichter eingelegt worden ist. Man erhält auf diese Weise eine gelbbraune, saure, noch Al-haltige Lösung des  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]^+$ -Kations.

Das entsprechende Reineckeat wird hieraus durch Zugabe einer verd. Lösung von  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]\text{NH}_4$  im Überschuß unter Stickstoff als braunroter Niederschlag erhalten. Zur Reinigung wird dieser in sehr wenig Aceton gelöst und durch langsame Zugabe von Wasser wieder ausgefällt. Man erhält dabei schöne, rotbraune Nadelchen, die abgefrittet, mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Sie zersetzen sich beim Erwärmen allmählich bei  $120-140^\circ$ . Ausb. 120 mg, entspr. 3% d. Th., bez. auf  $\text{ReCl}_5$ .

$\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$  (745.1) Ber. Re 25.05 Cr 6.98 C 35.55 H 4.36 N 11.30  
Gef. Re 25.50 Cr 6.75 C 36.77 H 4.45 N 11.12

## 2. Di-benzol-rhenium(I)-tetraphenylborat

In ein Einschlußrohr von ca. 100 ccm Inhalt gibt man 5.0 g (38 mMol) fein zerkleinertes  $\text{AlCl}_3$ , 200 mg (7.8 mMol) Al-Pulver, 2.0 g (5.5 mMol)  $\text{ReCl}_5$  und 30 ccm absol. Benzol und verbindet es über einen zwischengeschalteten Hahn mit einer Wasserstrahlpumpe. Nun evakuiert man so lange, bis sich bei geschlossenem Hahn keine Gasentbindung mehr erkennen läßt, und schmilzt das Rohr ab. Man bringt es in einen beheizbaren eisernen Schutzmantel ein, erhitzt auf  $130^\circ$  und schüttelt 15 Std. kräftig auf der Maschine.

Nach dem Erkalten des Rohres wird dieses geöffnet, mit Stickstoff gespült und durch Eiskühlung die benzolische Reaktionslösung eingefroren. Dann gibt man unter Stickstoff ca. 20 g zerkleinertes Eis zu und stellt das Rohr in kaltes Wasser ein. Dabei taut das Benzol allmählich auf und das überschüssige  $\text{AlCl}_3$  wird langsam hydrolysiert.

Man trennt nun wieder, wie unter 1. beschrieben, unter Stickstoff über ein Faltenfilter in einem Scheidetrichter die wäßrige Phase des mit 100 ccm Wasser aus dem Bombenrohr gespülten Reaktionsprodukts ab und erhält sogleich die klare, gelbe, saure Lösung des  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{\oplus}$ -Kations im Filtrat.

Das zugehörige schwerlösliche Tetraphenylborat wird hieraus mit verd.  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -Lösung im Überschuß als hellgelber Niederschlag ausgefällt. Man wiederholt die gleiche Operation, drückt jedoch diesmal das reine Produkt mit Äther aus seiner acetonischen Lösung und erhält es so in feinen, hellgelben Nadeln, welche abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 75 mg, entspr. 2% d. Th., bez. auf  $\text{ReCl}_5$ .

$[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (661.8) Ber. Re 28.18 C 65.28 H 4.89

Gef. Re 27.83 C 65.38 H 5.09

MARIA LIPP und FRANZ DALLACKER

## NEUE FURYL- UND PHENYLPOLYALKENALE DURCH ALDOLKONDENSATION

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 14. Mai 1957)

Zwecks Auffindung tuberkulostatisch wirkender Stoffe wurden durch Aldolkondensation eine Reihe von Furyl- und Phenylpentadienalen und -heptatrienalen mit Alkyl- und Arylsubstituenten in der Seitenkette sowie deren Isonicotinsäurehydrazone und Thiosemicarbazone hergestellt.

Es ist bekannt, daß durch Kondensation von Furfurol mit aliphatischen Aldehyden  $\beta$ -[Furyl-(2)]-acroleine entstehen<sup>1)</sup>. Beschrieben wurden vor allem Vertreter mit gesättigten, unverzweigten Alkylresten bis zu 10 Kohlenstoffatomen in der  $\alpha$ -Stellung

<sup>1)</sup> J. G. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 2342 [1880].