

Umlagerung mit Aluminium-tert. butylat.

20 mg 17 β -Oxy-progesteron wurden mit 100 mg Aluminium-tert. butylat, 1,5 cm³ absolutem Benzol und 0,6 cm³ Aceton im partiellen Vakuum eingeschmolzen und 21 Stunden im Dampfbad auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde in Äther aufgenommen, mit Seignettesalzlösung, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde direkt über 600 mg Aluminiumoxyd nach der Durchlaufmethode chromatographiert, wobei die folgenden zwei Stoffe aus den entsprechenden Fraktionen wie beim Erhitzungsversuch erhalten wurden: ca. 3 mg Rhomben (aus Aceton-Pentan) vom Smp. 157—161°; nach Mischprobe identisch mit der etwa gleich schmelzenden Substanz aus dem Erhitzungsversuch. 6 mg Prismen (aus Chloroform-Aceton) vom Smp. 289—292°; nach Mischprobe identisch mit dem Chrysen-Derivat (II).

Die Mikroanalysen wurden teils von Hrn. Dr. Ing. A. Schoeller, Berlin, teils im mikroanalyt. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung H. Gubser), ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

99. Etude critique des réactifs qualitatifs des cations.

Réactifs des cations du nickel*)

par Paul Wenger et Roger Duckert.

(Collaboratrice M.-L. Busset.)

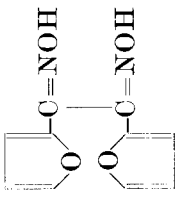
(30. VI. 41.)

Nous avons donné dans le dernier numéro des *Helvetica chimica acta* les résultats de nos recherches concernant les réactifs qualitatifs des cations du cobalt; nous avons indiqué dans cet article les raisons pour lesquelles nous estimons utile de compléter par un exposé de nos recherches le prochain rapport de la « Commission Internationale des Réactions et Réactifs Analytiques Nouveaux » qui, lui, ne fournira que quelques réactions par ion étudié.

Nous publions aujourd'hui l'étude critique des réactifs des cations du nickel et comme précédemment nous avons subdivisé ce travail en deux parties:

1. Les réactifs dont l'utilisation ne peut pas être recommandée.
2. Les réactifs qui peuvent être utilisés dans les multiples cas qui se présentent au cours de l'analyse.

*) Première étude sur le cobalt, voir *Helv.* **24**, 657 (1941).

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
Ni. 35	<i>o</i> -Cyclohexanedionoxime, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C=NOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C=NOH} \end{array}$ Sol. 0,02 % dans H ₂ O	17, 18	III-IV*) 20° ↓ □ r	0,1[A] ¹	1:10.000.000	n.o: Co ⁺⁺ <i>Spécifique</i>
Ni. 40	<i>α</i> -Furildioxime,  Sol. dans C ₂ H ₅ OH	19	IV (NH ₄ OH) 20° ↓ □ r	0,5[A] ¹	1:2.000.000	O: Fe ⁺⁺ , Co ⁺⁺
Ni. 41	<i>Acide rubéanique</i> **), (dithioamide) H ₂ N-CS-CS-NH ₂ Sol. saturée dans C ₂ H ₅ OH	20 à 22	III-V (NH ₄ OH) 20° □ bl	0,1[A] ¹	1:10.000.000	O: Cu ⁺⁺ , Co ⁺⁺
Ni. 55	<i>Diacétylmonoxime</i> , CH ₃ -C-CO-CH ₃ NOH Sol. 4 % dans C ₂ H ₅ OH	23	IV (NH ₄ OH) 20° ↓ □ r	1[A] ¹	1:1.000.000	O: Co ⁺⁺ (□ br)

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

**) Ou acide rubéique.

7. Réactifs de sensibilité ou de spécificité insuffisantes.

N°	Réactifs	Auteurs	Pas sen- sibles	Trop géné- raux	Réaction semblable avec les ions du même groupe(Co ⁺⁺)	Réactifs po- sitifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
Ni. 1	Acétate de plomb + nitrite de potassium	W. F. Whitmore et F. Schneider . .				+
Ni. 2	Persulfate de potassium	W. M. Dehn et D. A. Ballard . .			+	+
Ni. 3	Permanganate de potassium	N. S. Poluektow et W. A. Nasarenko				+
Ni. 4	Molybdate d'ammonium	M. E. Pozzi-Escot; G. Denigès . .	+			
Ni. 8	Acide p-aminophénolazochromotrope	C. Brenner	+			
Ni. 9	o-Toluidine	A. Martini				
Ni. 10	Acide picrique	I. M. Korenman			+	
Ni. 14	Halogénures alcalins	A. Agrestini			+	
Ni. 15	Chlorure de césium (rubidium) + sélénite de sodium .	J. Vermande	+		+	
Ni. 18	Tétraseiénocyanomercure(II) dipotassique	A. A. Benedetti-Pichler et W. F. Spikes			+	
Ni. 19	Tétraiodomercure(II) dipotassique	A. Taurinš			+	
Ni. 20	Tétrathiocyanomercure(II) diammonique + Zn . . .	I. M. Korenman			+	
Ni. 21	Chromate de potassium	H. Weil	+		+	
Ni. 25	Dithiocarbamate d'ammonium	W. Parri		+		
Ni. 26	Aniline + thiocyanate d'ammonium	Schröder et van der Kolle	+		+	
Ni. 30	Oxalenediamidoxime	L. Tschugaeff et J. Surenjanz . .			+	
Ni. 31	Acide diamino-1, 2-anthraquinonesulfonique-3 . . .	G. Malatesta et E. Di Nola . . .	+		+	
Ni. 33	Noir Eriochrome A	C. Brenner	+		+	
Ni. 34	Pyridine + thiocyanate de potassium	G. Spacu et R. Ripan			+	
Ni. 36	Diphénylthiocarbazide	W. Parri		+		+
Ni. 39	Amines aliphatiques	E. Fischer	+	+		
Ni. 42	Hydroxy-8-quinoléine	R. Berg	+	+		
Ni. 43	α -(β -)Naphthoquinoléine + thiocyanate d'ammonium .	R. Berg	+	+		
Ni. 44	Oxamide	J. Liška	+	+		
Ni. 45	Jaune brillant	I. M. Kolthoff	+	+		
Ni. 46	Congocorinthe	I. M. Kolthoff	+	+		
Ni. 47	Hexaméthylènetétramine + dithionate de sodium . .	P. Rây et P. B. Sarkar	+	+	+	

N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop géné- raux	Réaction semblable avec les ions du même groupe(Co-) eux retenus	Réactifs po- sitifs mais de moindre intérêt que eux retenus
Ni. 49	Phénanthrènequinonemoxime	<i>T. Pavolini</i>			+	+
Ni. 50	Salicylaldoxime	<i>F. Ephraïm</i>			+	+
Ni. 51	p-Nitrobenzénazorésoréine (magnésion)	<i>I. M. Kolthoff</i>			+	+
Ni. 52	Ethylènediamine + thiosulfate de sodium	<i>G. Spacu et P. Spacu</i>	+	+		
Ni. 53	Résorufine	<i>H. Eichler</i>	+			
Ni. 54	Produits de copulation des nitranilines avec l'hydroxy-8-quinoléine	<i>C. E. Gietz et A. Sâ</i>	+		+	
Ni. 56	Méthylorange	<i>M. E. Pozzi-Escot</i>			+	+
Ni. 67	Cyanure de potassium + zinc	<i>G. Papasogli</i>			+	+
Ni. 68	Thiocarbonate de potassium	<i>C. D. Braun</i>	+		+	
Ni. 69	Acide chlorhydrique	<i>G. Denigès</i>	+		+	
Ni. 73	Dithioxalate de potassium	<i>H. O. Jones et H. S. Tasker</i>		+		
Ni. 74	Hydroxy-5- α -naphthoquinone (juglon)	<i>R. Ciusa</i>			+	+
Ni. 77	Dérivés azoïques de l'hydroxy-8-quinoléine	<i>G. Gutzeit et R. Monnier</i>	+	+		
Ni. 78	Alloxane	<i>G. Denigès</i>	+		+	
Ni. 79	Résoréine	<i>A. del Campo Cerdan</i>	+		+	
Ni. 86	Hydroxyde cuivrique + eau oxygénée	<i>A. Quartaroli</i>	+		+	
Ni. 93	Triéthanolamine	<i>E. Jaffe</i>	+	+		
Ni. 94	p-Homosalicylaldoxime (méthyl-5-hydroxy-2-benzal- doxime)	<i>C. H. Kao et K. H. Chen</i>	+			+
Ni. 95	β -Isatoxime	<i>V. Hovorka et V. Sykora</i>	+			
Ni. 96	[Sulfo-4'-phénylazo]-5-hydroxy-8-quinoléine (sul- fénazoxime)	<i>G. Gutzeit et R. Monnier</i>	+			
Ni. 97	Oxanthiamide	<i>A. K. Mazumdar</i>			+	+
Ni. 98	Phénylthiosémiarbazide	<i>T. Naito et M. Suzuki</i>			+	

Nous faisons, à propos de Ni. 27, teinture d'alcaanna (alcaunine) (*J. Formánek*), la même remarque que nous avons faite pour Co. 28. Ce réactif, qui donne un spectre d'absorption caractéristique, n'entre pas dans la pratique courante de l'analyse qualitative.

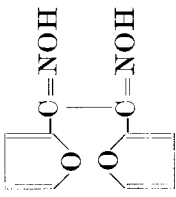
De même Ni. 90, oxyde de carbone (*W. Normann* et *W. Pungs* (1, 2*)) ne peut être utilisé que pour la recherche du métal dans ses dérivés par formation de nickelcarbonyle; cette opération ne peut pas être conduite d'une façon simple.

*) Voir la liste bibliographique à la fin de l'article.

2. Réactifs des cations du nickel dont nous recommandons l'emploi.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
1. <i>Microscope (M).</i>						
Ni. 5	Bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ + pyridine, Sol. H_2O saturée	3	III-IV* (pyridine) 20° ↓ □ j	0,1[M] ^{0,1}	1:1.000.000	O: +++ + cat. O: Co ⁺⁺
Ni. 28	Diméthylglyoxime, $CH_3-C=NOH$ $CH_3-C=NOH$ Sol. 1 % dans C_2H_5OH	4 à 14	IV (NH_4OH) 20° ↓ □ r	0,3[M] ^{0,02}	1:100.000	O: Fe ⁺⁺ , Co ⁺⁺
Ni. 29	Dicyanodiamidine + hydroxyde de potassium $HN=C-NH_2$ Sol. 5 % dans H_2O NH-CO NH_2	15, 16	V (NH_4OH) 20-100° ↓ □ j	10[M] ^{0,01}	1:1000	O: Cu ⁺⁺ , Co ⁺⁺ (□ r/v)
2. <i>Godet (A).</i>						
Ni. 28	Diméthylglyoxime, $CH_3-C=NOH$ $CH_3-C=NOH$ Sol. 1 % dans C_2H_5OH	4 à 14	IV (NH_4OH , CH_3CO_2Na) 20° ↓ □ r	0,1[A] ^{0,03}	1:300.000	O: Fe ⁺⁺ , Co ⁺⁺

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

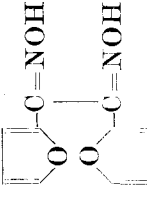
N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
Ni. 35	<i>o</i> -Cyclohexanedionoxime, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C=NOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--C=NOH} \end{array}$ Sol. 0,02 % dans H ₂ O	17, 18	III-IV*) 20° ↓ □ r	0,1[A] ¹	1:10.000.000	n.o: Co·· <i>Spécifique</i>
Ni. 40	<i>α</i> -Furildioxime,  Sol. dans C ₂ H ₅ OH	19	IV (NH ₄ OH) 20° ↓ □ r	0,5[A] ¹	1:2.000.000	O: Fe··, Co··
Ni. 41	<i>Acide rubéanique</i> **), (dithioamide) H ₂ N-CS-CS-NH ₂ Sol. saturée dans C ₂ H ₅ OH	20 à 22	III-V (NH ₄ OH) 20° □ bl	0,1[A] ¹	1:10.000.000	O: Cu··, Co··
Ni. 55	<i>Diacétylmonoxime</i> , CH ₃ -C-CO-CH ₃ NOH Sol. 4 % dans C ₂ H ₅ OH	23	IV (NH ₄ OH) 20° ↓ □ r	1[A] ¹	1:1.000.000	O: Co·· (□ br)

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

**) Ou acide rubéique.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
3. <i>Touche sur papier filtre (B).</i>						
Ni. 28	<i>Diméthylglyoxime</i> , $\text{CH}_3\text{-C=NOH}$ $\text{CH}_3\text{-C=NOH}$ Sol. 1 % dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	4 à 14	IV* (NH_4OH) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 20° ↓ □ r	0,1[B] ^{10,03}	1:300.000	O: Fe ⁺ , Co ⁺
Ni. 35	<i>o-Cyclohexane-dionedioxime</i> , $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=NOH}$ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=NOH}$ Sol. 0,02 % dans H_2O	17, 18	III-IV 20° ↓ □ r	1[B] ^{10,1}	1:100.000	n.O: Co ⁺ <i>Spécifique</i>
Ni. 41	<i>Acide rubéanique</i> , $\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$ (dithioamide) Sol. saturée dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20 à 22	III-V (NH_4OH) 20° □ bl	0,006[B] ^{10,03}	1:5.000.000	O: Cu ⁺ , Co ⁺ n.O: Fe ⁺ , Cd ⁺
4. <i>Micro- et macroéprouvettes (C et D).</i>						
Ni. 16	<i>Hydrogencarbonate de sodium</i> + oxydants, NaHCO_3 + H_2O_2 (Br_2) Sol solide	24	III 60° ↓ □ bl/n	10[D] ⁵	1:500.000	O: Co ⁺ (□ gr)
Ni. 28	<i>Diméthylglyoxime</i> , $\text{CH}_3\text{-C=NOH}$ $\text{CH}_3\text{-C=NOH}$ Sol. 1 % dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	4 à 14	IV (NH_4OH) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 20° ↓ □ r	7[D] ⁵	1:700.000	O: Fe ⁺ , Co ⁺

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
Ni. 32	<i>Diphénylglyoxime</i> , $C_6H_5-C=NOH$ (α -benzildioxime) $C_6H_5-C=NOH$ Sol. 0,05 % dans C_2H_5OH	25 à 28	II-IV* 20° $\downarrow$ w 100° $\downarrow$ $\square$ r/j	0,1[D] ¹	1:10.000.000	n.o: Co ^{..} <i>Spécifique</i>
Ni. 35	<i>o-Cyclohexanedionedioxime</i> , $CH_2-CH_2-C=NOH$ $\quad \quad \quad $ $CH_2-CH_2-C=NOH$ Sol. 0,02 % dans H_2O	17, 18	III-IV 20° $\downarrow$ $\square$ r	0,2[C] ^{0,5} 1[D] ¹⁰	1:2.500.000 1:10.000.000	n.o: Co ^{..} <i>Spécifique</i>
Ni. 40	<i>α-Furildioxime</i> ,  Sol. dans C_2H_5OH	19	IV (NH_4OH) 20° $\downarrow$ $\square$ r	1[C] ^{0,5}	1:500.000	O: Co ^{..} , Fe ^{..}
Ni. 41	<i>Acide rubéanique</i> , $H_2N-CS-CS-NH_2$ (dithioxamide) Sol. saturée dans C_2H_5OH	20 à 22	III-V (NH_4OH) 20° $\square$ bl	2,5[D] ⁵	1:2.000.000	O: Cu ^{..} , Co ^{..} n.o: Fe ^{..}
Ni. 55	<i>Diacétylmoxime</i> , $CH_3-C-CO-CH_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad NOH$ Sol. 4 % dans C_2H_5OH	23	IV (NH_4OH) 20° $\downarrow$ $\square$ r	1[C] ^{0,1}	1:100.000	O: Co ^{..} ($\square$ br)

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
Ni. 76	<i>Formaldoxime</i> + <i>alcalis caustiques</i> , Sol. 1—5 % dans H ₂ O	29, 30	III*) 20° □ gr.	0,1[D] ²	1:20.000.000	O: Cu ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ , Mn ⁺⁺ , Co ⁺⁺
5. Méthode électrographique (empreinte) (El).						
Ni. 91	<i>Benzidine</i> , H ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -NH ₂ Sol. 10 % dans CH ₃ COOH	31 à 33	III 20° □ bl + Na ₂ S = □ n + diméthylglyoxime = □ r	0,1[El]		
Ni. 92	<i>Sulfure de sodium</i> , Na ₂ S Sol. 1 % dans H ₂ O	31 à 33	III 20° □ gr + diméthylglyoxime = □ r	1[El]		

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

ABRÉVIATIONS.

(Adoptés par la « Commission Internationale des Réactifs ».)

A: godet	I: fortement acide
B: papier filtre	II: acide
C: micro-éprouvette	III: neutre
D: macro-éprouvette	IV: alcalin
El: électrographie (empreinte)	V: fortement alcalin
M: microscope	20°: température à laquelle doit être faite la réaction
↓: précipité	□: coloration
w: blanc	v: violet
n: noir	j: jaune
bl: bleu	br: brun
r: rouge	or: orange
gr: vert	w/n: gris

exemple: ↓ □ r = précipité rouge

○: réaction identique

n. ○: ne réagit pas (permet de discriminer)

*: gêne la réaction

n. *: réagit, mais sans amener de perturbation

+ + + cat: un grand nombre de cations

0,3[A]^{0,03} (symbole de *Feigl*): sur la plaque de touche on peut distinguer 0,3 μg (γ)
de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm³)

1:100.000: limite de dilution

BIBLIOGRAPHIE.

- ¹⁾ W. Normann et W. Pungs, Ch. Z. **39**, 29 (1914).
- ²⁾ W. Meigen, J. pr. [2] **92**, 390 (1915).
- ³⁾ I. M. Korenman, Pharm. Zentralhalle **74**, 54 (1933); C. **1933**, I, 2146.
- ⁴⁾ L. Tschugaeff, B. **38**, 2520 (1905).
- ⁵⁾ N. Schoorl, Z. anal. Ch. **48**, 209 (1909).
- ⁶⁾ O. Brunck, Z. angew. Ch. **27**, 315 (1914).
- ⁷⁾ A. R. Middleton et H. L. Miller, Am. Soc. **38**, 1705 (1916).
- ⁸⁾ F. Kirschner, Mikrochemie **1**, 88 (1923).
- ⁹⁾ F. Feigl, B. **57**, 758 (1924).
- ¹⁰⁾ J. G. Weeldenburg, R. **43**, 465 (1924).
- ¹¹⁾ A. P. Rollet, C. r. **183**, 212 (1926).
- ¹²⁾ F. Feigl et H. J. Kapulitzas, Z. anal. Ch. **82**, 417 (1930).
- ¹³⁾ R. Jirkowsky, Chem. Listy **25**, 254 (1931); C. **1931**, II, 1721.
- ¹⁴⁾ V. P. Ochotin et A. P. Sytschow, Z. anal. Ch. **90**, 109 (1932).
- ¹⁵⁾ H. Grossmann et B. Schück, B. **39**, 3356 (1906).
- ¹⁶⁾ H. Grossmann et W. Heilborn, B. **41**, 1878 (1908).
- ¹⁷⁾ O. Wallach et A. Weissenborn, A. **437**, 148 (1924).
- ¹⁸⁾ O. Wallach, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1927**, 238; C. **1928**, I, 2177.
- ¹⁹⁾ B. A. Soule, Am. Soc. **47**, 981 (1925).
- ²⁰⁾ P. Rây et R. M. Rây, J. Indian Chem. Soc. **3**, 118 (1926).
- ²¹⁾ P. Rây, Z. anal. Ch. **79**, 94 (1930).
- ²²⁾ F. Feigl et H. J. Kapulitzas, Mikrochemie **8**, 239 (1930).
- ²³⁾ J. Mironow, Bull. Soc. Chim. Belg. **45**, 1 (1936); C. **1936**, I, 3874.
- ²⁴⁾ C. C. Palit et N. R. Dhar, Chem. News **128**, 293 (1924).
- ²⁵⁾ F. W. Atack, Ch. Z. **37**, 773 (1913); J. Chem. Soc. **103**, 1317 (1913).
- ²⁶⁾ H. Grossmann et J. Mannheim, B. **50**, 708 (1917).
- ²⁷⁾ R. Strebingner, Ch. Z. **42**, 242 (1918).

²⁸⁾ *G. Gutzeit*, *Helv.* **12**, 829 (1929).

²⁹⁾ *G. Denigès*, *C. r.* **194**, 895 (1932).

³⁰⁾ *G. Denigès*, *Bull. soc. pharm. Bordeaux* **70**, 101 (1932); *C.* **1933**, I, 2145.

³¹⁾ *A. Glazunow*, *Chem. Listy* **25**, 352 (1931); *C.* **1932**, I, 1938.

³²⁾ *A. Glazunow*, *Chim. et Ind.* **27**, 332 (1932).

³³⁾ *E. Arnold*, *Chem. Listy* **27**, 73 (1933); *C.* **1933**, I, 2846.

Genève, Laboratoires de Chimie analytique et de Microchimie
de l'Université.

100. Über Derivate des p-Phenylen- β, β' -diäthylalkohols, des m- und p-Diacetyl-benzols und der p-Phenylen-diäcrysäure

(49. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclusen)¹⁾

von **Paul Ruggli** und **Wilhelm Theilheimer**.

(30. VI. 41.)

Im Verlaufe unserer Synthesen von Stickstoff-Heterocyclusen untersuchen wir u. a. Benzolderivate mit zwei reaktionsfähigen Seitenketten, die nach Einführung von o-Nitrogruppen für Ringschlussversuche in Betracht kommen.

I. Versuche mit p-Phenylen- β, β' -diäthylalkohol (I).

Als erste Aufgabe haben wir das Studium dieses Di-alkohols (I) aufgenommen, der von *S. Sabatay*²⁾ durch Reduktion von p-Phenylendi-essigester mit Natrium und Butylalkohol in brauchbarer Ausbeute dargestellt wurde. Die entsprechende m-Verbindung wurde von *L. Ruzicka*, *J. L. Buijs* und *M. Stoll*³⁾ auf analoge Weise nur mit einigen Prozenten Ausbeute erhalten, während die o-Verbindung auf diesem Wege nach *J. v. Braun*, *O. Kruber* und *E. Danziger*⁴⁾ überhaupt nicht entsteht⁵⁾.

Die Darstellung des krystallisierten p-Phenylendiäthylalkohols (I) nach *Sabatay* erforderte auch unter Berücksichtigung neuerer Erfahrungen über die *Bouveault'sche* Reduktionsmethode⁶⁾ längere Übung, bis die Ausbeute von 50—60 % erreicht wurde; eine rasche und heftige Reaktion erwies sich als günstig.

Mit Acetylchlorid in Pyridin wurde das Diacetat (II) erhalten; es ist wegen seines niederen Schmelzpunkts (64°) wenig zur Identifi-

¹⁾ Letzte Mitteilung *Helv.* **23**, 725 (1940).

²⁾ *C. r.* **192**, 1109 (1931).

³⁾ *Helv.* **15**, 1221, 1225 (1932).

⁴⁾ *B.* **49**, 2647 (1916).

⁵⁾ Eine Diskussion sämtlicher synthetischer Möglichkeiten findet sich in der ausführlichen Fassung der Diss. *W. Theilheimer*, Basel 1942.

⁶⁾ Vgl. z. B. *K. Ziegler* und *W. Hechelhammer*, *A.* **528**, 134 (1937).