

Zeitschrift: Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg
Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles
Band: 7 (1893-1897)
Heft: 1-2

Artikel: Über p- und o-Oxydiphenylelessigsäuren
Autor: Tymieniecki, Konstantyn von
Kapitel: Experimenteller Teil
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-306957>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 23.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

EXPERIMENTELLER TEIL.



Kondensation von Mandelsäure mit Phenol.

p-Oxydiphenylelessigsäure.

Die p-Oxydiphenylelessigsäure wurde nach dem von Bistrzycki und Flatau¹⁾ beschriebenen Verfahren dargestellt. Es wurden 5 Teile (z. B. 100 g) Mandelsäure, 7 Teile Phenol und 20 Teile 73-prozentige Schwefelsäure zusammengemischt, unter öfterem Umschütteln auf einen Drahtnetze langsam auf etwa 125° erhitzt und 2–3 Minuten auf dieser Temperatur erhalten. Schon erheblich unter der angegebenen Temperatur hatte die Flüssigkeit begonnen, sich zu trüben und allmählich eine rötliche Ölschicht abzuscheiden.

Das Kondensationsgemisch wurde nun abgekühlt und so lange mit Wasser verdünnt, bis das Öl in der Flüssigkeit zu Boden sank. Bei weiterem Abkühlen ging das Öl in einen halbfesten Kuchen über, von dem die darüber stehende Flüssigkeit durch ein Faltenfilter abfiltriert wurde.

Aus dem Filtrat schied sich bei längerem Stehen ein wenig der in verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslichen p-Oxydiphenylelessigsäure in sehr reiner Form aus.

¹⁾ Ber. **30**, 125.

Die Hauptmenge der p-Säure findet sich aber in dem halbfesten Kuchen, welcher aus einem Gemisch dieser Säure mit o-Oxydiphenylessigsäurelacton sowie mit etwas Phenol und unveränderter Mandelsäure besteht.

Zur Isolierung der p-Säure wurde dieses Gemisch in einer Reibschale mit verdünnter Sodalösung zerrieben. Die p-Oxydiphenylessigsäure geht dabei in Lösung und wird von dem jetzt in körniger Form abgeschiedenen Lacton abgesaugt.

Aus dem Filtrat, welches das Natriumsalz der p-Oxydiphenylessigsäure, gemengt mit einer geringen Menge von Verunreinigungen, enthält, lässt sich durch direkten Zusatz von Salzsäure die gewünschte p-Säure meist nicht in krystallisierbarer Form erhalten, weil die zugleich ausfallenden Beimengungen die Krystallisation der p-Säure verhindern. Dagegen gelingt die Reindarstellung der letzteren, wenn die alkalische Lösung zunächst mit Essigsäure schwach sauer gemacht wird. Die Flüssigkeit wird dabei trübe und scheidet ein wenig Öl aus. Sie wird durch ein nasses Faltenfilter gegossen und jetzt erst das Filtrat mit Salzsäure versetzt.

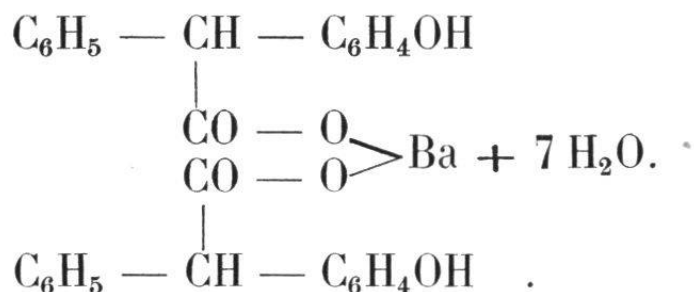
Nun scheidet sich ein Öl aus, welches bald fest und krystallinisch wird: die rohe p-Säure. Sie wird abgesaugt, auf Thon gestrichen und entweder aus Toluol oder besser in der Art umkrystallisiert, dass sie in Äther gelöst, die ätherische Lösung eventuell mit entwässertem Calciumchlorid getrocknet und mit Ligroin bis zur Trübung versetzt wird. Dann scheidet sich die p-Oxydiphenylessigsäure in halbkugligen, konzentrischen Krystallaggregaten aus.

Die Ausbeute an p-Säure betrug 23–25 % der theoretisch möglichen Menge, bisweilen auch mehr.

Die p-Säure ist in Äther, Alkohol, Eisessig leicht, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in Toluol, Chloroform schwer löslich, in Ligroin unlöslich. Schmelzpunkt 173°.

Da die p-Oxydiphenylessigsäure im Gegensatz zu der isomeren o-Säure (respektive deren Lacton) bisher noch gar nicht näher untersucht war, stellte ich zunächst zur eingehenderen Charakterisierung der Säure einige Salze und Ester davon dar.

p-oxydiphenylessigsäures Baryum,



Ein fein gepulvertes Gemisch von Oxydiphenylessigsäure und Baryumcarbonat wurde mit Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht; dann wurde das nicht in Lösung gegangene (überschüssige) Baryumcarbonat abfiltriert und das Filtrat in einer Glasschale eingeeengt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich durchsichtige, zu Krusten vereinigte, ganz schwach bräunlich gefärbte Blättchen aus.

1,1868 g der fein gepulverten, an der Luft zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz verloren bei 115° 0,2053 g Wasser.

Gef.	Ber. f. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Ba} + 7 \text{H}_2\text{O}$
17,29 % H_2O	17,57 % H_2O .

Bei weiterem Erhitzen bis auf 130° fand keine Gewichtsabnahme mehr statt. In dem so erhaltenen wasserfreien Baryumsalz wurde eine Baryumbestimmung durch

Abrauchen mit destillierter Schwefelsäure vorgenommen :

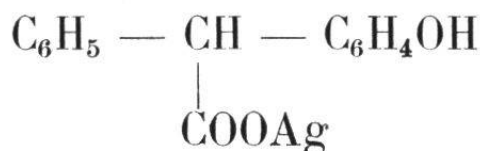
0,9764 g der Substanz gaben

0,3862 g Baryumsulfat.

Gef.	Ber. f. $C_{28}H_{22}O_6Ba$
23,24 % Ba	23,18 % Ba.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem leicht löslich.

p-oxydiphenylessigsäures Silber,



Die ganz schwach ammoniakalische Lösung der Oxydiphenylessigsäure liefert, mit der äquivalenten Menge Silbernitrat versetzt, p-oxydiphenylessigsäures Silber als weissen, flockigen Niederschlag. Der letztere wurde schnell abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und auf einem Uhrglase im dunkelbraunen Vakuumexsiccator¹⁾ über Schwefelsäure getrocknet. Nach 36 Stunden wurde das Salz bei 80° zur Gewichtskonstanz gebracht und in üblicher Weise analysiert :

0,5006 g Substanz gaben

0,1612 g Silber.

Gef.	Ber. f. $C_{14}H_{11}O_3Ag$
32,20 % Ag	32,23 % Ag.

Das Silbersalz ist ziemlich lichtempfindlich. In kaltem Wasser ist es unlöslich, beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. In Ammoniakwasser ist es leicht löslich.

¹⁾ Liebermann, Ber. 21, 2529.

p-Oxydiphenylelessigsäureäthylester,



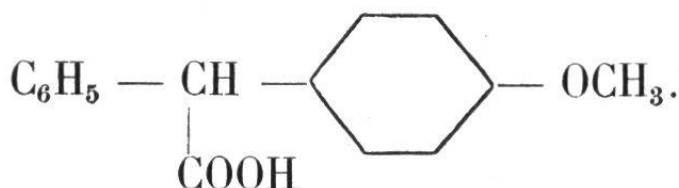
1 g Oxydiphenylelessigsäure wurde nach der Methode von E. Fischer und Speier¹⁾ mit einer 3-prozentigen absolut-alkoholischen Lösung von Salzsäuregas drei Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert und das zurückgebliebene dickflüssige Öl mit sehr verdünnter Sodalösung unter Durchschütteln bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Es entstand ein fester Kuchen. Die Flüssigkeit samt dem Kuchen wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und der abfiltrierte Äther im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verdunstet. Hierbei schied sich der Ester krystallinisch aus. Zur Analyse wurde der Körper zweimal aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und bei 55° getrocknet. Schmelzpunkt 97°.

0,1984 g Substanz gaben
0,5462 g Kohlendioxyd und
0,1160 g Wasser.

Gef.	Ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$
75,08 % C	75,00 % C
6,49 % H	6,25 % H.

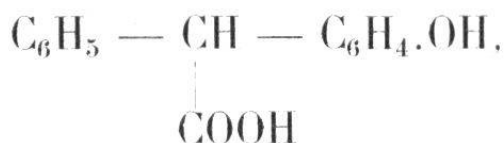
Der Äthylester ist in Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Er krystallisiert in zu Aggregaten vereinigten Krystallen.

p-Methoxydiphenylelessigsäure,

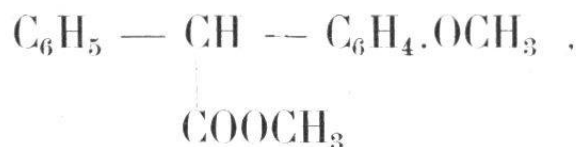


¹⁾ Ber. **28**, 1150, 3252; vgl. Ann. d. Chem. u. Pharm. **65**, 351.

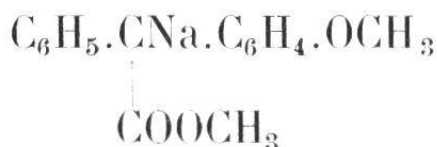
Die Methingruppe des Essigsäurerestes in der p-Oxydiphenylessigsäure,



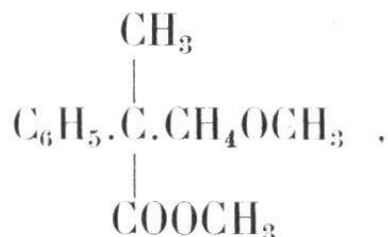
ist an drei negative Radikale gebunden. Es schien daher wohl möglich, dass das Wasserstoffatom dieser Gruppe durch Natrium ersetzbar wäre. Um das festzustellen, wurde versucht, durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Methyljodid auf die Säure den zugehörigen Methoxymethylester,



darzustellen und diesen, ohne ihn erst zu isolieren, in der genannten Weise in ein Natriumderivat von der Formel



überzuführen, das schliesslich in einen Methoxydiphenylpropion säureester,



übergehen konnte.

Eine Lösung von 1,21 g Natrium (3 Mol.) in 10 g Methylalkohol wurde mit 4 g p-Oxysäure (1 Mol.) versetzt und dann unter Kühlung auf 8,72 g Methyljodid (3 1/2 Mol.), die sich in einem Schiessrohr befanden, gegossen. Das Gemisch wurde während 10 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Zusatz von Wasser schied sich ein rotbraunes Öl ab. Es wurde

mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung erst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser geschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein rotbraunes, dickflüssiges Öl — offenbar ein Ester — welches trotz aller Mühe nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Es wurde durch einstündiges Kochen mit überschüssiger konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt, in welchem er sich klar löste. Aus der abgekühlten Lösung fiel nach dem Versetzen mit Salzsäure ein rotbraunes Öl aus, welches, mit Äther aufgenommen und von letzterem im Vakuum-Exsiccator befreit, bald fest wurde. Die Ausbeute betrug 3,6 g. Zur Analyse wurde die so erhaltene Verbindung zweimal aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1747 g Substanz gaben
0,4759 g Kohlendioxyd und
0,0923 g Wasser.

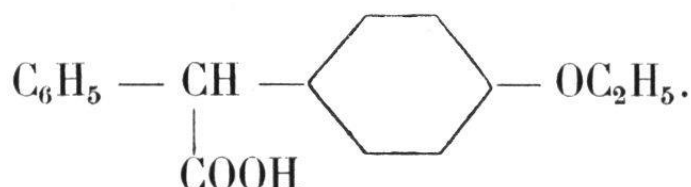
Gef.	Ber. f. $C_{15}H_{14}O_3$.
74,29 % C	74,38 % C
5,87 % H	5,78 % H.

Wie die Analyse zeigt, leitet sich die vorliegende Substanz von der p-Oxysäure dadurch ab, dass nur ein Wasserstoffatom der Säure durch Methyl ersetzt ist. Da die Verbindung eine in Sodalösung lösliche Säure ist, kann nur das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls oder das des Essigsäure-Methinrestes ersetzt sein.

Bei der leichten Methylierbarkeit des Phenolhydroxyls (und der Nichtverseifbarkeit der Phenoläther) ist nicht daran zu zweifeln, dass hier die para-Methoxydiphenylessigsäure (aus ihrem zunächst gebildeten Methyl-ester) entstanden ist. Sie ist in Benzol, Chloroform,

Methylalkohol, Äther, Eisessig leicht, in Ligroin sehr schwer löslich. Aus wässrig-methylalkoholischer Lösung krystallisiert sie in wasserhellen, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 102°.

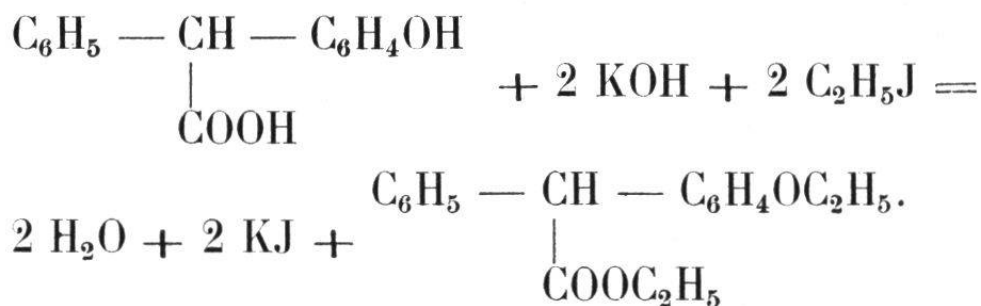
p-Äthoxydiphenylessigsäure,



Aus später zu erwähnenden Gründen wurde die p-Oxydiphenylessigsäure im Phenolhydroxyl auch äthylisiert, ferner acyliert.

10 g der p-Säure (1 Mol.) und 9,8 g Kaliumhydroxyd (2 Mol.) wurden mit 27,36 g Äthyljodid (4 Mol.) und 40 g absolutem Alkohol 3 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Nach drei Stunden wurde ein im Laufe der Reaktion gebildeter Niederschlag (KJ) abfiltriert und die Flüssigkeit weiter gekocht, um zu sehen, ob noch eine fernere Ausscheidung von Kaliumjodid erfolgt. Ist die Reaktion beendet, so zeigt die Lösung neutrale Reaktion. Hierauf destilliert man den Alkohol aus dem Wasserbade ab, übergiesst das zurückgebliebene Öl mit wenig Wasser und schüttelt die Flüssigkeit mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt der p-Äthoxydiphenylessigsäureäthylester als ein Öl, das trotz aller Mühe

nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Das Öl wurde daher behufs Verseifung mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler auf dem Drahtnetz 5 Minuten gekocht. Der Alkohol wurde dann abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und die kalte wässrige Lösung vorsichtig mit Salzsäure versetzt. Die freie Äthoxydiphenylelessigsäure schied sich nun als ein schwach rötliches Öl aus. Sie wurde mit Äther aufgenommen und hinterblieb beim Verdunsten desselben in Form fast farbloser Krystalle. Zur Analyse wurde sie aus verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 114°–115°.

0,2269 g Substanz gaben
0,6213 g Kohlendioxyd und
0,1286 g Wasser.

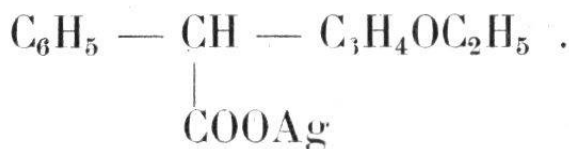
Gef.	Ber. f. $C_{16}H_{16}O_3$.
74,67 % C	75,00 % C
6,29 % H	6,25 % H.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Da der Äthylester, wie erwähnt, nicht in krystallinischer Form erhalten werden konnte, wurde versucht, aus der freien Äthoxydiphenylelessigsäure nach der bereits genannten Fischer-Speier'schen Methode den Methylester zu erhalten. Die Methylester besitzen ja oft ein grösseres Krystallisationsvermögen als die entsprechenden Äthylester.

Leider liess sich hier auch der Methylester nur als offenbar nicht einheitliches Öl erhalten.

p-äthoxydiphenylelessigsaures Silber,

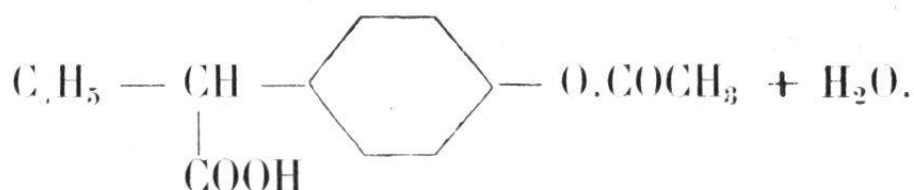


Das Silbersalz wurde in der üblichen Weise (vgl. S. 95) dargestellt. Es ist weniger lichtempfindlich als das der p-Oxydiphenylessigsäure und stellt einen weissen, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar.

0,4668 g Substanz gaben
0,1398 g Silber.

Gef.	Ber. f. $C_{16}H_{15}O_3Ag$.
29,94 % Ag	29,75 % Ag.

p-Acetoxydiphenylessigsäure,



Die Acetylierung der p-Oxysäure wurde nach der Methode von Liebermann und Hörmann¹⁾ ausgeführt.

Ein Gemisch von 1 g der p-Oxysäure und 1 1/2 g frisch entwässertem, gepulverten Natriumacetat wurde mit 4 g Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht. Zu dem abgekühlten Reaktionsprodukte wurde Wasser gegeben und das Gemisch eine Stunde stehen gelassen, wobei sich ein Öl ausschied. Die wässrige Flüssigkeit wurde abgegossen und das Öl mit viel Wasser aufgekocht. Aus der erhaltenen klaren Lösung fiel beim Erkalten das entstandene Acetylprodukt in langen Nadeln aus.

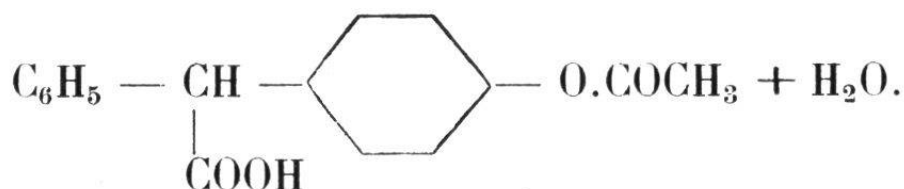
Die Analyse der lufttrockenen Substanz deutet darauf hin, dass hier eine mit einem Molekül Wasser kristallisierende Acetylverbindung vorliegt:

0,1807 g Substanz lieferten
0,4402 g Kohlendioxyd und
0,0923 g Wasser.

¹⁾ Ber. 11, 1619.

Gef.	Ber. f. $C_{16}H_{12}O_4 + H_2O$.
66,44 % C	66,66 % C
5,67 % H	5,55 % H.

Die direkte Krystallwasserbestimmung der lufttrocknen Substanz bestätigte die Formel



0,1946 g Substanz verloren

0,0121 g Wasser.

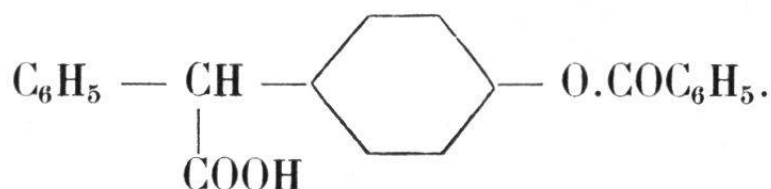
Gef.	Ber. f. $C_{16}H_{12}O_4 + H_2O$.
6,25 % H_2O	6,25 % H_2O .

Das Trocknen der Verbindung erfolgte im Vakuum über Schwefelsäure. Hierbei wurde die Substanz nach einiger Zeit weich, offenbar weil sich ein niedrig schmelzendes Gemisch von wasserfreier und wasserhaltiger Verbindung gebildet hatte, das bei weiterem Trocknen wieder fest wurde. Schliesslich wurde die Substanz bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

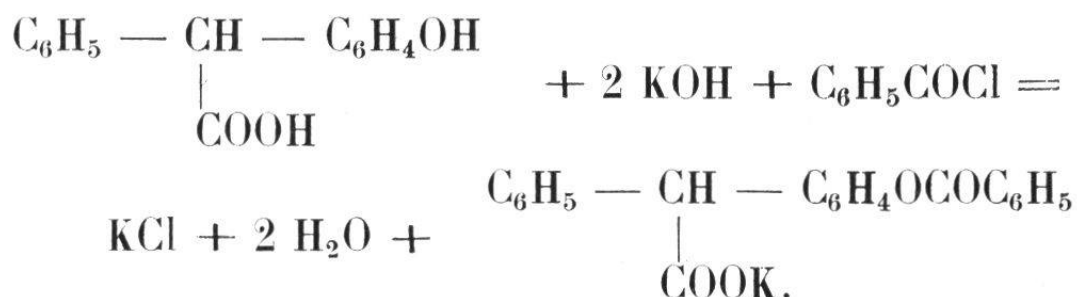
Das Acetylderivat mit einem Molekül Krystallwasser schmilzt bei 73°, das wasserfreie bei 102°.

Das wasserfreie Acetylprodukt ist in fast allen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin, in welchem es unlöslich, und von kaltem Wasser, in welchem es schwer löslich ist.

p-Benzoxydiphenylelessigsäure,



Die von Schotten¹⁾ angegebene Benzoylierungsmethode, die später von Baumann²⁾ noch weiter ausgearbeitet wurde, lässt sich auch auf die p-Oxydiphenyl-essigsäure mit gutem Erfolg anwenden. 1 g der p-Oxydiphenyl-essigsäure (1 Mol.) u. 0,7 g Natriumhydrat (4 Mol.), in 15 g Wasser gelöst, wurden allmählich, unter stetem Schütteln und Kühlen mit 0,9 g Benzoylchlorid (1½ Mol.) versetzt. Die Reaktion verläuft folgendermassen:



Das Benzoylprodukt schied sich aus der kalten Lösung zum grossen Teile ab, ging aber in Lösung, als das Reaktionsgemisch zum Schluss fünf Minuten auf dem Wasserbade unter Umschütteln bis zum Verschwinden des Benzoylchlorid-Geruches erwärmt wurde. Die so erhaltene Lösung wurde abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Der abgeschiedene gelbe Körper ist ein Gemisch von benzoylierter p-Oxydiphenyl-essigsäure und Benzoesäure (aus dem überschüssig angewendeten Benzoylchlorid).

Die Benzoesäure wurde durch Übertreiben mit Wasserdampf aus dem Gemische entfernt. Die zurückgebliebene Benzoyldiphenyl-essigsäure wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisiert und bei 75° getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1802 g Substanz gaben
0,5006 g Kohlendioxyd und
0,0822 g Wasser.

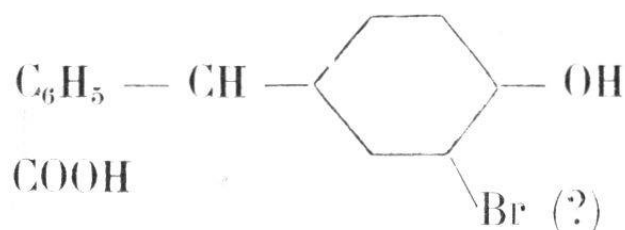
¹⁾ Ber. 17, 2544; 23, 3430.

²⁾ Baumann Ber. 19, 3218; v. Udránszky u. Baumann Ber. 21, 2744.

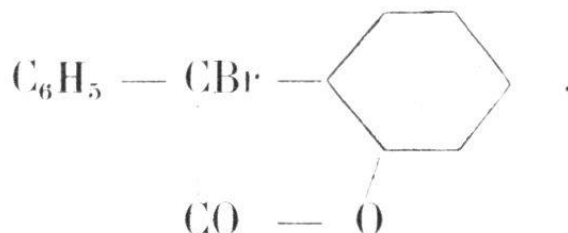
Gef.	Ber. f. $C_{21}H_{16}O_4$.
75,76 % C	75,90 % C
5,06 % H	4,82 % H.

Die Verbindung krystallisiert in weissen Nadelchen und besitzt einen Schmelzpunkt von 152°. Sie ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Wasser und von Ligroin.

p-Oxybromdiphenylessigsäure,



Die Bromierung des o-Oxydiphenylessigsäurelactons verläuft sehr leicht und glatt und liefert ein Produkt, dessen Bromatom das Wasserstoffatom der aliphatischen Methingruppe substituiert hat :



Diese Konstitution folgerten Bistrzycki und Flatau¹⁾ aus der ungewöhnlichen Leichtbeweglichkeit des Bromatoms, das durch verschiedene Radikale (OC_2H_5 , NH_2 etc.) austauschbar ist. Es wurde daher vermutet, dass auch die p-Oxysäure sich leicht bromieren lassen und dabei vielleicht ein ähnlich reaktionsfähiges Bromderivat liefern würde.

Die Bromierung der p-Säure wurde folgendermassen ausgeführt :

¹⁾ Ber. 28, 989.

Eine Lösung von 10 g p-Oxydiphenylelessigsäure (1 Mol.) in Benzol wurde mit 7 g Brom (1 Mol.), das mit Benzol verdünnt war, allmählich in der Wärme versetzt.

Von Anfang an bemerkt man eine reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff, die jedoch viel träger verläuft als bei dem Lacton. Ist alles Brom eingetragen, und hat das Entweichen von Bromwasserstoff nachgelassen, so verdunstet man einen Teil des Benzols im Vakuum-Exsiccator über Paraffin¹⁾ und Natronkalk; letzterer nimmt den noch entweichenden Bromwasserstoff auf. Bei Zusatz von Ligroin zu der bis auf die Hälfte ihres Volumens verdunsteten Benzollösung scheidet sich eine Bromverbindung in kleinen, zu Aggregaten vereinigten, noch schwach bräunlich gefärbten Tafeln aus, welche bei 103° schmelzen. Die Analyse der aus Benzol-Ligroin umkristallisierten und im Vakuum getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

0,2869 g Substanz lieferten (nach Carius)

0,1756 g Silberbromid.

Gef.

26,03 % Br

Ber. f. $C_{14}H_{11}O_3Br$.

26,05 % Br.

Der Analyse zufolge liegt eine monobromierte p-Säure vor. Sie ist in Benzol, Toluol, Alkohol, Äther, Eisessig leicht löslich, dagegen in Ligroin unlöslich.

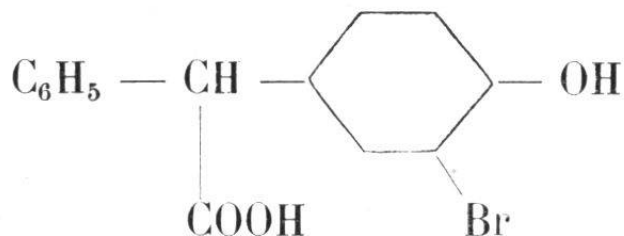
Die nähere Untersuchung dieses Bromproduktes ergab, dass das Bromatom in ihm nicht beweglich ist. Eine Probe der p-Oxybromdiphenylelessigsäure wurde mit konzentriertem wässrigen Ammoniak im Einschmelzrohr 6 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt, eine andere 3 Stunden mit alkoholischem Kali auf 180° erhitzt, eine dritte endlich mit 85-prozentigem Alkohol

¹⁾ Lieberman, Ber. 12, 1294.

während mehrerer Stunden gekocht. Bei allen diesen Versuchen liess sich das Bromatom aus dieser Verbindung nicht eliminieren und wurden Substanzen oder Substanzgemische erhalten, die stark bromhaltig waren. Wäre das Brom auch nur teilweise durch einen der in Betracht kommenden Reste ($\text{NH}_2, \text{OH}, \text{OC}_2\text{H}_5$) ersetzt worden, so hätte es in den Mutterlaugen in Form von Ammonium-resp. Kaliumbromid oder Bromwasserstoffsäure nachweisbar sein müssen, was aber niemals der Fall war.

Daraus folgt, dass das Bromatom in der vorliegenden Verbindung nicht beweglich ist.

Der eben geschilderte Befund war nicht allzu überraschend. Er wurde so erklärt, dass der Benzolkern der p-Säure, in welchem die freie Hydroxylgruppe sich befindet, ähnlich leicht bromierbar sei, wie etwa das Phenol. Die Hydroxylgruppe hatte, sozusagen, das Bromatom in ihre Nähe gezogen, wahrscheinlich in eine o-Stellung:

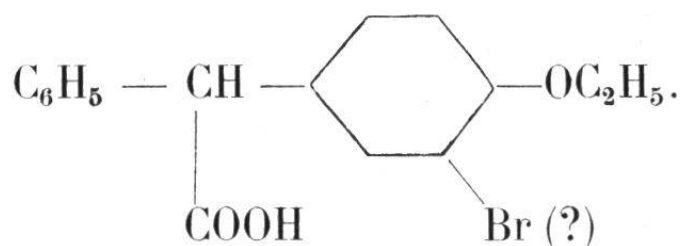


Wenn dies beim Lacton der isomeren Säure nicht der Fall war, so schien das dadurch bedingt, dass im Lacton keine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist, sondern nur eine durch die Lactonbildung esterifizierte. Diese Überlegung führte dazu, die Bromierung an der äthylirten p-Säure zu wiederholen. Es schien möglich, dass hier¹⁾

¹⁾ Nach den Angaben einiger Lehrbücher (v. Richter-Anschütz, VIII. Aufl., II. Bd., S. 145; Seelig, Organische Reaktionen und Reagentien, S. 108) könnte man glauben, dass die Phenoläther bei der Halogenierung weit weniger den entsprechenden Phenolen als den zugehörigen Kohlenwasserstoffen gleichen. Das wäre indessen bezüglich der einfachsten Phenoläther ein Irrtum.

durch die Äthylierung die Bromierung des Phenolkerns in ähnlicher Weise erschwert werden könnte, wie durch die Lactonbildung, und dass die Bromierung der äthylierten Säure nun zu einem im aliphatischen Rest bromierten Körper führen könnte.

p-Äthoxybromdiphenylelessigsäure,



Die Äthoxydiphenylelessigsäure wurde genau so wie die nicht äthylierte Säure (S. 105) in Benzollösung zu bromieren versucht. Eine Bromierung trat nur sehr langsam und erst bei der Siedetemperatur der Benzols ein. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein schmieriger Rückstand, der auf porösem Thon fest wurde und, aus Benzol umkrystallisiert, als halogen frei befunden wurde: Es war unveränderte p-Äthoxydiphenylelessigsäure, die sich also als weniger leicht bromierbar erwies, als die entsprechende nicht äthylierte Phenolsäure (S. 105). Die beobachtete Bromwasserstoffentwicklung war offenbar auf eine langsame Bromierung des als Lösungsmittel verwendeten Benzols zurückzuführen.

Nun wurde die Bromierung in einem anderen Lösungsmittel versucht und zwar in Chloroform. Die Bromwasser-

Z. B. scheint sich das Anisol (nach Hugou n e n q, Ann. de chim. et de phys. [6] 20, 504) mit derselben Leichtigkeit chlorieren zu lassen, wie das Phenol (nach Faust und Müller, Liebig's Ann. 173, 303), also sehr viel leichter als das Benzol. Dagegen können wohl komplizierter gebaute Phenoläther minder leicht halogenierbar sein als die zugehörigen Phenole, was sich auch aus dem Folgenden ergibt.

stoffentwicklung ging auch jetzt träge vor sich. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde ein Öl erhalten, welches nach zweitägigem Stehen in der Kälte fest wurde; auf Thon getrocknet, bildete das Reaktionsprodukt eine nicht rein weisse Masse. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Aceton leicht löslich, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Ligroin. Sie schmilzt bei 111°.

Die Substanz wurde zweimal aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und zur Analyse bei 75° getrocknet.

0,2332 g Substanz gaben

0,1300 g Silberbromid.

Gef.	Ber. f. $C_{16}H_{15}O_3Br$.
23,72 % Br	23,88 % Br.

Es lag also eine Monobromäthoxysäure vor. Um Aufschluss über die Stellung des Bromatoms zu erhalten, wurde die neue Verbindung mit konzentriertem Ammoniak im Schiessrohre 6 Stunden bei 100° erhitzt und die erhaltene klare, kalte Lösung (eines Ammoniumsalzes) mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Der ausfallende Körper war stark bromhaltig und im Filtrat kein Bromwasserstoff nachweisbar.

Es war also auch bei der Bromierung der Äthoxysäure das Bromatom nicht in den aliphatischen Rest, sondern in den Phenolkern getreten, wo es sich natürlich als nicht austauschbar erweisen musste. Um zu konstatieren, ob das Bromatom sich gegenüber der Äthoxygruppe in derselben Stellung befinde, wie bei der bromierten p-Oxysäure gegenüber der Hydroxylgruppe, wurde die bromierte p-Oxydiphenylelessigsäure (S. 104) äthyliert.

Äthylierung der p-Oxybromdiphenylelessigsäure.

Die Äthylierung erfolgte in der (Seite 99) bereits angegebenen Weise. Auch hier wurde zunächst ein Äthylester erhalten, der in keiner Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Er wurde daher verseift.

Die erhaltene Säure gleicht nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin in allen ihren Eigenschaften der eben beschriebenen bromierten Äthoxydiphenylelessigsäure; sie zeigt auch denselben Schmelzpunkt 111°.

Die Analyse der bei 75° getrockneter Substanz führte zu folgenden Zahlen:

0,5902 g Substanz gaben

0,3268 g Silberbromid.

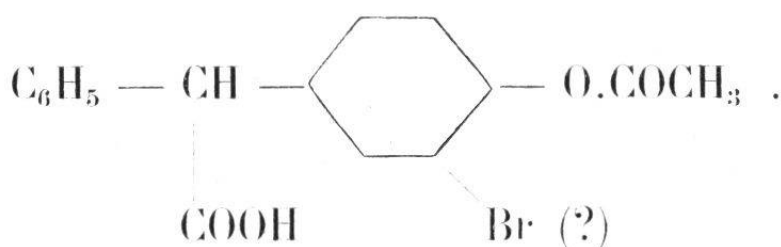
Gef.

23,56 % Br

Ber. f. $C_{16}H_{15}O_3Br$.

23,88 % Br.

Acetylierte p-Oxybromdiphenylelessigsäure,



Um die S. 104 besprochene p-Oxybromdiphenylelessigsäure noch etwas weiter zu charakterisieren, wurde sie nach der Methode von Liebermann und Hörmann acetyliert, indem 1 g der Säure mit 1 1/2 g frisch entwässertem und gepulverten Natriumacetat und 4 g Essigsäureanhydrid 2-3 Minuten gekocht wurden. Die abgekühlte, zähe Masse wurde mit viel Wasser übergossen und eine Stunde stehen gelassen. Das dabei zuerst ölig

abgeschiedene Acetylprodukt wurde nach längerem Stehen in einer Kältemischung fest. Die acetylierte Bromoxydiphenylessigsäure ist in fast allen Lösungsmitteln ausser in Ligroin ziemlich leicht löslich, sogar in heissem Wasser. Schmelzpunkt 131°.

Zur Analyse wurde sie aus heissem Wasser umkristallisiert.

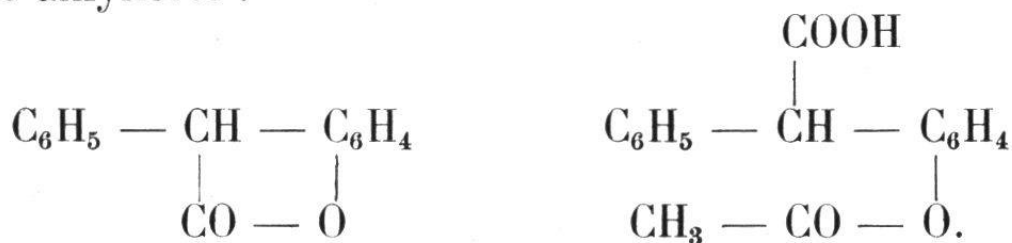
Anal y s e :

0,2188 g der bei 75° getrockneten Substanz gaben
0,1153 g Silberbromid.

Gef.	Ber. f. $C_{16}H_{13}O_4Br$.
22,42 % Br	22,92 % Br.

Der Analyse zufolge scheint die Verbindung noch nicht absolut rein gewesen zu sein.

Da die Bromierung einer alkylierten p-Oxysäure nicht den gewünschten Erfolg — die Darstellung eines im Essigsäurerest bromierten Körpers — gehabt hatte, wurde versucht, dieses Ziel durch Bromierung einer acylierten p-Oxysäure zu erreichen, auf Grund der Überlegung, dass eine acylierte p-Oxysäure dem Laktone der isomeren o-Oxysäure ähnlicher konstituiert ist, als eine alkylierte :



Bromierung der p-Acetoxydiphenylessigsäure.

Die zunächst versuchte Bromierung der p-Acetoxydiphenylessigsäure in Benzollösung blieb erfolglos; auch

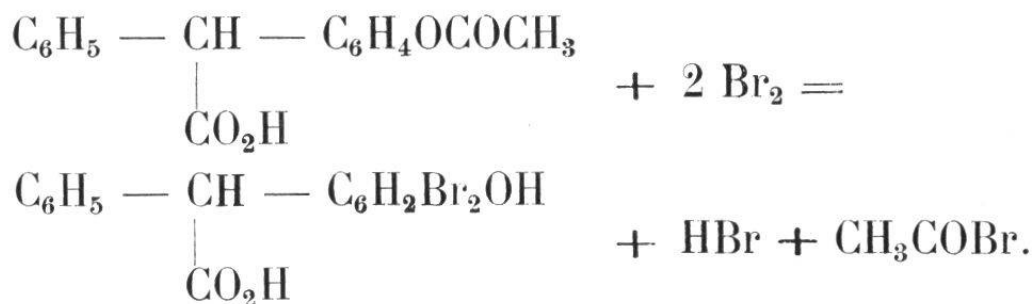
hier wurde — ähnlich wie bei der (Seite 107) beschriebenen Äthoxyverbindung — das Acetylprodukt unverändert zurückgewonnen.

Daher wurde eine neue Bromierung in siedender Chloroformlösung vorgenommen: Zu einer konzentrierten Lösung von 3,4 g p-Acetoxyssäure in Chloroform, wurden 2,1 g Brom durch einen Rückflusskühler allmählich hinzugefügt. Die Bromierung ging auch hier ziemlich schwer vor sich. Nach beendeter Bromierung schied sich aus der Chloroformlösung beim Erkalten ein weisser, krystallisierter Körper ab, der schwer löslich in heissem Benzol und in Chloroform, unlöslich in Ligroin ist.

Er schmilzt bei 189°.

Die Analysen der aus Chloroform umkrystallisierten und bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung stellten fest, dass hier ein Dibromderivat der entacetylierten p-Oxysäure vorlag.

Offenbar hatte der bei der Bromierung entstehende Bromwasserstoff die Entacetylierung bewirkt:



Aus 3,4 g Acetoxydiphenylelessigsäure wurden nur 1,8 g des Dibromproduktes erhalten. Diese schlechte Ausbeute ist auf die Anwesenheit einer zur völligen Bromierung nicht hinreichenden Brommenge zurückzuführen — nämlich von nur einem Molekül Brom.

Analysen:

- I. 0,2033 g Substanz gaben
 0,2033 g Kohlendioxyd und
 0,0526 g Wasser.

II. 0,1730 g Substanz gaben
0,1695 g Silberbromid.

	Gef.		Ber. f. $C_{14}H_{10}Br_2O_3$.
	I.	II.	
C	43,62	—	43,52 %
H	2,87	—	2,59 %
Br	—	41,11	41,45 %.

Der Versuch, ein oder beide Bromatome durch sechsstündiges Erhitzen der Substanz mit alkoholischem Ammoniak im Schiessrohr bei 100° durch die Aminogruppe auszutauschen, blieb — wie alle bisherigen ähnlichen — erfolglos, woraus sich ergibt, dass auch bei der Bromierung der Acetylverbindung kein Brom in den Essigsäurerest eingetreten ist.

Bromierung der p-Oxydiphenylelessigsäure mit zwei und drei Molekülen Brom.

Das bei der soeben besprochenen Bromierung der p-Acetoxydiphenylelessigsäure gebildete Dibromderivat lässt sich, wie zu erwarten, auch direkt aus der p-Oxydiphenylelessigsäure durch Bromieren bei Anwendung von zwei Molekülen Brom darstellen, indem man 3 g Säure (1 Mol.) und 4,45 g Brom (etwas mehr als zwei Moleküle) in siedender Chloroformlösung auf einander wirken lässt. Es findet mächtige Bromwasserstoffentwicklung statt.

Nach beendeter Bromierung scheidet sich das Dibromprodukt aus dem erkalteten Chloroform direkt krystallinisch aus. Aus Chloroform umkrystallisiert, zeigt es den Schmelzpunkt von 189° und stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem aus der Acetoxyverbindung erhaltenen Dibromprodukte überein.

Aus 3 g der Säure wurde 2,9 g des Rohproduktes erhalten.

Die Substanz wurde zur Analyse dreimal aus Chloroform umkrystallisiert.

0,1805 g Substanz gaben

0,1762 g Silberbromid.

Gef.	Ber. f. $C_{14}H_{10}Br_2O_3$.
41,54 % Br	41,45 % Br.

Zu aller Sicherheit überzeugte ich mich auch bei dem so erhaltenen Dibromderivat durch einen speziellen Versuch (Einwirkung von alkoholischem Ammoniak im Rohre), dass es kein bewegliches Bromatom enthält.

Es war nun nicht uninteressant, festzustellen, ob bei der Einwirkung von drei oder mehr Molekülen Brom auf die p-Säure die Reaktion noch weiter verlief, und ob dann vielleicht das eventuell eintretende dritte Bromatom den Essigsäurerest substituierte. Der Versuch ergab jedoch, dass bei der Bromierung mit 3 Molekülen Brom in siedender Chloroform- oder Kohlenstofftetrachlorid-Lösung sich auch nur das Dibromprodukt bildet, das also unter diesen Umständen nicht weiter bromierbar ist, eine Thatsache, die besonders hervorgehoben zu werden verdient, weil sie zeigt, dass die Methingruppe des Essigsäurerestes auch dann der Bromierung nicht unterliegt, wenn der Phenolrest kein Brom mehr aufnimmt.

Es erschien nun möglich, dass die bisher besprochenen Versuche, den Methanrest in der p-Oxydiphenylelessigsäure zu bromieren, daran gescheitert waren, dass eine stark negative Gruppe — COOH — an diesen Methanrest gebunden ist :



und dass diese dem Eintritt eines weiteren negativen Radikals — des Broms — in den gleichen Methanrest einen gewissen Widerstand entgegensetzt.

Demnach konnte man hoffen, die Bromierung dadurch in der oben erwähnten Weise zu leiten, dass man die Acidität der COOH-Gruppe aufhob, indem man ihr Silbersalz oder einen ihrer Ester oder ihr Bromid verwendete.

Dieser Überlegung entsprangen die im folgenden beschriebenen Versuche :

Bromierung des p-oxydiphenylessigsäuren Silbers.

5,35 g absolut trocknes, fein zerriebenes p-oxydiphenylessigsäures Silber wurden auf einem Uhrglase ausgebreitet und in einen Exsiccator neben die äquimolekulare Menge (2,8 g) trocknen Broms gestellt. Die Absorption der Bromdämpfe geht sehr schnell vor sich.

Nach zweitägigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt mit viel Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurde ein Gemisch zweier Körper erhalten. Der eine, in grösserer Menge entstandene ist ziemlich leicht löslich in Benzol und stimmt in allen seinen Eigenschaften mit der gewöhnlichen Oxybromdiphenylessigsäure (Schmelzpunkt 103°, Seite 105) überein, der andere ist in heissem Benzol sehr schwer löslich, ziemlich schwer in Äther und schmilzt nach dem Auskochen mit Benzol bei 189°. Aus 5 g des Silbersalzes wurde nur 0,28 g des zweiten Bromproduktes erhalten, dessen Analyse zu folgenden Resultaten führte :

0,3229 g der Substanz gaben

0,3097 g Silberbromid.

Gef.

40,81 % Br.

Ber. f. $C_{14}H_{10}O_3Br_2$.

41,45 % Br.

Wenn der Bromgehalt auch nicht ganz scharf dem für eine Dibrom-p-oxydiphenylessigsäure berechneten entspricht, so deutet er doch mit Sicherheit darauf hin, dass hier ein Dibromprodukt vorliegt. Die sonstigen Eigenschaften dieses Dibromderivates lassen keinen Zweifel darüber, dass es mit dem schon beschriebenen (Seite 111, 112) identisch ist. Auch bei der Bromierung des Silbersalzes war also kein Bromatom in den Essigsäurerest getreten.

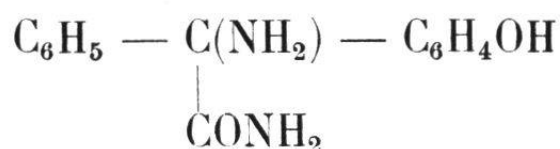
Bromierung des p-Oxydiphenylessigsäureäthylesters.

Die Bromierung des p-Oxydiphenylessigsäureäthylesters (Seite 96) erfolgte in Chloroformlösung sehr leicht, schon in der Kälte.

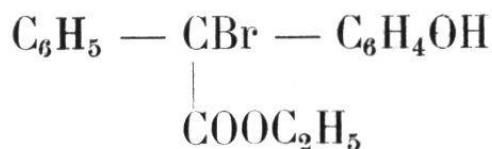
Nach beendeter Bromierung wurde das Chloroform abdestilliert. Es hinterblieb ein in Sodalösung unlösliches, stark bromhaltiges Öl, der bromierte Ester, welcher trotz aller Bemühungen, ihn fest zu erhalten, ölig blieb. Daher wurde er ohne weiteres in einem Schiessrohre mit alkoholischem Ammoniak sechs Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein dickes, bräunliches Öl, das zum Krystallisieren zu bringen, nicht gelang.

Aus dem Umstande, dass das Öl in Salzsäure absolut unlöslich war, darf man jedoch schliessen, dass es weder ganz, noch teilweise aus der Verbindung von der Formel



bestand, deren Entstehung zu erwarten gewesen wäre, wenn der bromierte Ester der Formel



entsprochen hätte.

Bromierung des p-Äthoxydiphenylessigsäure- äthylesters.

Gegen die eben beschriebene Bromierung des p-Oxydiphenylessigsäureäthylesters liess sich ein Einwand erheben: Der Misserfolg, d. h. die Bromierung im Phenolkerne, konnte durch die in letzterem vorhandene Hydroxylgruppe veranlasst worden sein, die das Bromatom in ihre Nähe dirigiert haben konnte. Daher wurde die Bromierung des p-Äthoxydiphenylessigsäureäthylesters (Seite 99) unternommen. Sie erfolgte in siedendem Chloroform und ging sehr träge vor sich. Das in der Seite 108 beschriebenen Weise isolierte ölige Reaktionsprodukt, das gleichfalls nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, wurde in der Seite 105 angegebenen Art auf die eventuelle Austauschbarkeit eines Bromatoms untersucht, jedoch ebenfalls ohne Erfolg.

Die Bromierung des p-Äthoxydiphenylessigsäureäthylesters ist also gleichfalls nicht im Essigsäurerest erfolgt. Bemerkenswert ist, dass diese Bromierung wieder weit minder leicht verlief als die des entsprechenden nicht äthylierten Phenolesters (S. 115).

Bromierung der p-Oxydiphenylessigsäure bei Gegenwart von rotem Phosphor.

Auwers und Bernhardt¹⁾ haben gezeigt, dass alle untersuchten aliphatischen Monocarbonsäuren, so-

¹⁾ Ber. 24, 2209.

fern dieselben die Gruppe — CH — COOH besitzen, sich nach der Methode von Hell-Volhard-Zelinsky¹⁾ mit Brom unter Zusatz von Phosphor leicht bromieren lassen, und dass dabei das Bromatom stets in die α -Stellung zur COOH-Gruppe tritt.

Daher wurde nun diese Methode auch auf die p-Oxydiphenylelessigsäure angewendet.

Die Versuche, welche genau entsprechend der Vorschrift von Volhard²⁾ durchgeführt wurden, sind mehrfach wiederholt und variiert worden. Trotzdem auf dieselben viel Arbeit und Zeit verwendet wurde, sei auf eine ausführliche Beschreibung verzichtet, da sie sämtlich zu undefinierbaren Substanzgemischen führten, aus denen sich keine einheitliche Substanz isolieren liess. Schliesslich wurde eines der erhaltenen bromhaltigen Gemische mit alkoholischem Ammoniak in der schon so oft beschriebenen Weise auf das etwaige Vorhandensein von austauschbarem Brom untersucht, wobei solches abermals nicht konstatiert werden konnte.

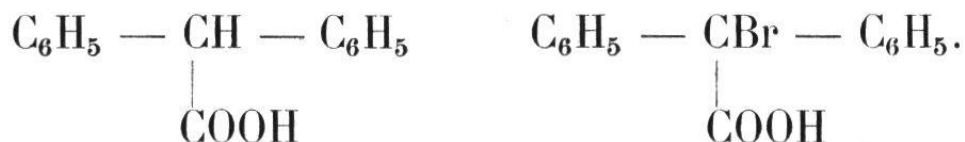
Bromierung der p-Oxy- und der p-Äthoxydiphenylelessigsäure in der Hitze.

Die bisher beschriebenen Änderungen in der Bromierung der p-Oxydiphenylelessigsäure waren rein chemischer Natur gewesen. Es wurde nun versucht, durch eine wesentliche Änderung der physikalischen Versuchsbedingungen, nämlich durch Bromierung bei erhöhter Temperatur, das Bromatom in die « Seitenkette », d. h. den Methinrest der Essigsäure zu dirigieren. Auf diese

¹⁾ Hell, Ber. **13**, 531; Volhard, Liebig's Ann. **242**, 144; Zelinsky, Ber. **20**, 2026.

²⁾ Ann. **242**, 144.

Weise war es nämlich Symons und Zincke¹⁾ gelungen, die Diphenylessigsäure selbst in ein Bromderivat der genannten Art zu verwandeln:



Die Bromierung der p-Oxydiphenylessigsäure wurde insofern etwas abweichend durchgeführt, als nicht die äquimolekulare Menge Brom (wie bei Symons und Zincke), sondern die trimolekulare Menge zur Anwendung kam, da ja vorauszusehen war, dass auch unter diesen Bedingungen zwei Atome Brom in den Phenolrest eintreten würden. Erst vom dritten Molekül konnte eine Einwirkung auf den Essigsäurerest erwartet werden.

Im Laufe von etwa vier Stunden wurden mittelst eines Kohlensäurestromes 13 g Brom in 6 g geschmolzene p-Säure (Smp. 173°) bei 180–195° (Temperatur des Bades) eingeleitet. Zu Ende der Bromierung begann die Substanz sich aufzublähen und stellte nach dem Erkalten eine schwarze, poröse Masse dar. Sie wurde mit kalter, verdünnter Sodalösung zerrieben. Aus der filtrierten Sodalösung fiel auf Zusatz von Salzsäure ein chokoladenbrauner Niederschlag aus, der sich durch vielfach versuchtes Krystallisieren nicht reinigen liess. Es musste also auf die Isolierung des möglicherweise gebildeten Tribromproduktes verzichtet werden. War ein solches wirklich entstanden, so war zu erwarten, dass es, ähnlich der (gleichfalls nicht isolierbaren) Diphenylbromessigsäure von Symons und Zincke, beim Kochen mit Barytwasser in die entsprechende dibromierte Oxydiphenylglykolsäure übergehen würde. Das Rohprodukt wurde daher eine halbe Stunde mit verdünntem Baryt-

¹⁾ Liebig's Ann. 171, 131.

wasser gekocht, von den ungelöst zurückbleibenden Harzen abfiltriert und die klar filtrierte Barytlösung noch drei Stunden für sich gekocht.

Aus der erkalteten Lösung fiel nach dem Versetzen mit Salzsäure ein rötlichweisser Niederschlag aus, der zur Analyse aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Er scheidet sich dabei in spiessförmigen Nadeln ab, die bei 186° schmelzen. Die Vermutung, dass auch hier wieder das schon bekannte Dibromprodukt (Smp. 189°) vorliege, wurde durch die Brombestimmung bestätigt:

0,1807 g Substanz gaben
0,1755 g Silberbromid.

Gef.	Ber. f. $C_{14}H_{10}O_3Br_2$.
41,32 % Br	41,45 % Br.

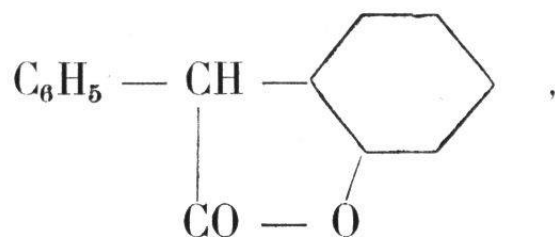
Alle sonstigen Eigenschaften dieses Dibromkörpers stimmen mit denen des auf anderen Wegen erhaltenen Dibromproduktes überein. Es ist gleich diesem schwer löslich in heissem Benzol, ziemlich schwer in Chloroform, leichter in Äther, Alkohol. Die auf den vier verschiedenen Wegen (S. 111, 112, 114, 118) erhaltenen Dibromprodukte krystallisieren aus Chloroformlösung in identischen, sternförmig gruppierten Nadelchen.

In ganz ähnlicher Weise wurde auch die Bromierung der Äthoxydiphenylelessigsäure ausgeführt. Leider war das Reaktionsprodukt ein unkrystallisierbares, halbfestes, braunes Harz, das übrigens gleichfalls kein leicht austauschbares Brom enthielt.

Aus den bisher beschriebenen Bromierungsversuchen ergibt sich folgendes:

Die p-Oxydiphenylessigsäure lässt sich ebensowenig wie ihre Alkyläther, ihr Ester oder ihr Silbersalz im Essigsäurerest bromieren, leicht dagegen in einem Benzolkern und zwar höchst wahrscheinlich im Phenolrest.

Dass die Säure selbst und diejenigen ihrer Derivate, welche ein Phenolhydroxyl enthalten, durch Brom im Phenolrest substituiert werden, ist bei der bekannten grossen Leichtigkeit, mit welcher Phenole bromierbar sind, nicht auffallend. Dagegen ist es bemerkenswert, dass die im Phenolhydroxyl alkylierte Säure unter den Bedingungen (in Benzollösung) gar nicht bromiert wird, unter welchen bei dem so ähnlichen gebauten Lacton der o-Oxydiphenylessigsäure,



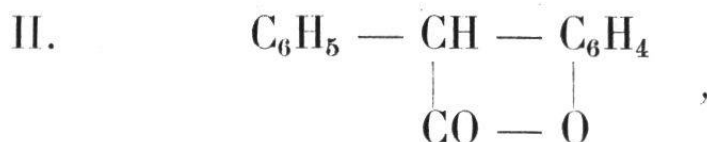
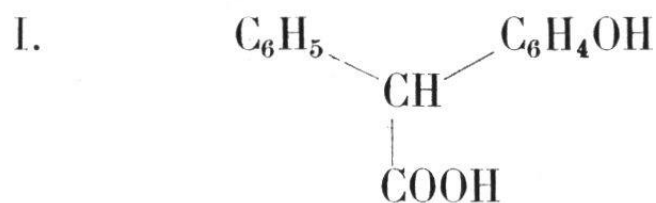
nach Bistrzycki und Flatau ¹⁾ überaus leicht eine Bromierung im Essigsäurerest erfolgt. Unter anderen Umständen (in Chloroformlösung) wird zwar auch die alkylierte p-Säure langsam bromiert, jedoch nicht im Essigsäurerest. Man kann dieses Verhalten der alkylierten p-Säure immerhin damit erklären, dass auch noch der alkylierte Phenolrest leichter bromierbar ist als der Essigsäurerest (vgl. S. 106, Anm.).

Nach dem Gesagten wird man es erklärlich finden, dass bei energischerer Bromierung der Säure oder ihres Alkoxylderivates ein zweites Bromatom gleichfalls in den Phenolrest tritt. Dagegen muss es im hohen Masse auffällig erscheinen, dass es nicht gelingt, ein drittes Bromatom einzuführen, weder in die Säure selbst (in

¹⁾ Ber. **30**, 127.

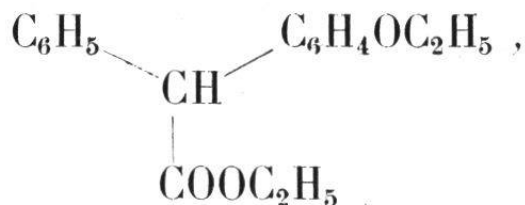
siedender Chloroformlösung) noch in ihren Äthyläther (bei c. 190°). Man hätte erwarten sollen, dass, wenn der Phenolrest nicht weiter bromiert würde, nun der Essigsäurerest der Bromierung zugänglich würde.

Interessant ist die Beantwortung der Frage nach der Ursache der Nichtbromierbarkeit des Essigsäurerestes in der p-Säure (und in ihren Derivaten) im Vergleich zu der ungewöhnlich leichten Bromierbarkeit des oben genannten Lactons. Sehr plausibel scheint die Erklärung, dass die Methingruppe der p-Säure (I.) deshalb das negative Bromatom nicht aufnimmt, weil sie schon an drei saure negative Reste gebunden ist, während die Reste, die an der entsprechenden Methingruppe des Lactons (II.) haften :



weit weniger saurer Natur sind.

Allein diese Erklärung erweist sich als unhaltbar gegenüber der Thatsache, dass auch der Ätherester,



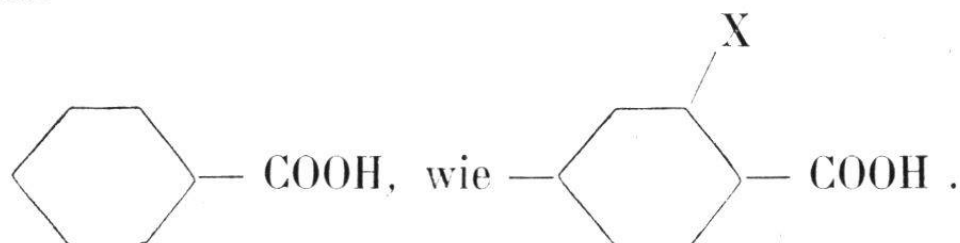
eine Bromierung im Essigsäurerest nicht erfährt, trotzdem die an diese Methingruppe gebundenen Reste nicht negativer (saurer) sind als beim Lacton.

Eine bestimmt zutreffende Erklärung dieser merkwürdigen Verschiedenheit zwischen der p-Säure und dem

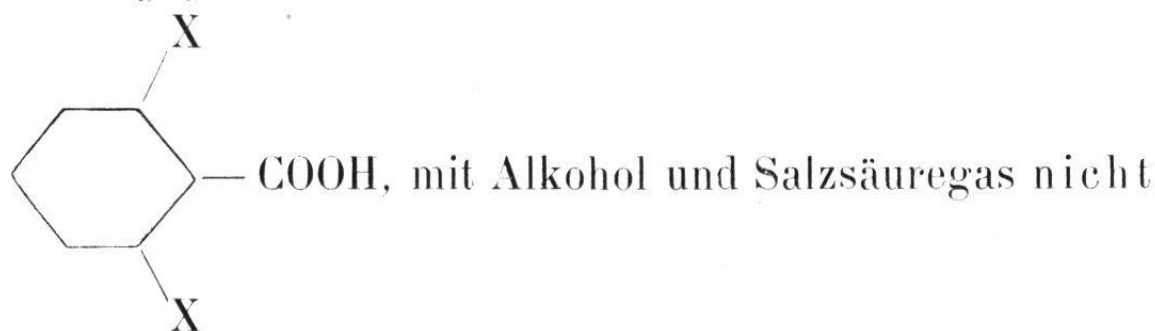
Lacton lässt sich nicht geben : doch drängt sich wohl einem jeden die Frage auf, ob nicht vielleicht in stereochemischen Verhältnissen die Ursache zu suchen sei.

Die Untersuchungen von Viktor Meyer und seinen Schülern ¹⁾ haben dargethan, dass gewisse, sonst leicht ausführbare Reaktionen nicht eintreten, wenn das Radikal, welches reagieren sollte, « sterisch behindert » ist.

Insbesondere lässt sich das bei der Esterifizierung aromatischer Säuren nachweisen : Benzoesäure, wie auch die *monortho*substituierten Benzoesäuren lassen sich leicht mit Alkohol und Salzsäuregas ²⁾ esterifizieren, also sowohl



Dagegen sind *diortho*substituierte Benzoesäuren,



esterifizierbar, weil, wie Viktor Meyer ³⁾ annimmt, die dem Carboxyl benachbarten Gruppen durch ihre « Raumerfüllung » den Eintritt der zur Esterbildung erforderlichen Alkylgruppe erschweren.

Ähnliche Reaktionserschwerungen, respektive Ver-

¹⁾ V. Meyer, Ber. **27**, 510 : **28**, 182, 1254, 2773, 3197 ; **29**, 831. V. Meyer u. Sudborough, Ber. **27**, 1580, 3146.

²⁾ Nach dem Verfahren von E. Fischer u. Speier, Ber. **28**, 1150 u. 3252.

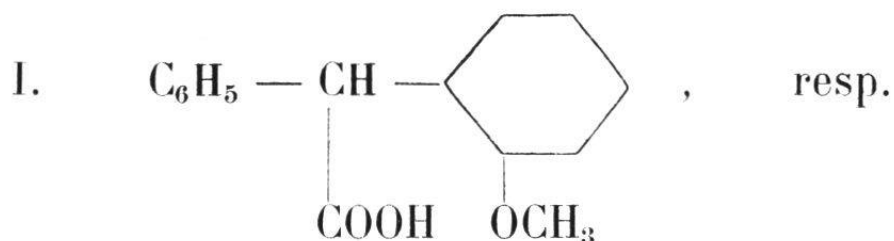
³⁾ V. Meyer u. Sudborough, Ber. **27**, 1586.

hinderungen sind bei der Bildung von Oximen und Hydrazonen beobachtet worden.

Könnten bei der p-Oxydiphenyllessigsäure nicht ähnliche Verhältnisse vorliegen? Man kann sich, glaube ich, sehr wohl vorstellen, dass auch hier die Phenyl-, die Oxyphenyl- und die Carboxyl-Gruppen durch ihre « Raumerfüllung » den Eintritt eines Bromatoms an Stelle des letzten Methanwasserstoffatoms verhindern, oder ihn wenigstens ausserordentlich erschweren¹⁾.

Im Lacton der isomeren Orthooxysäure liegen die Verhältnisse günstiger, insofern hier die Carboxyl- und die Oxyphenylgruppe mit einander kondensiert sind, wodurch wahrscheinlich ihre « Raumerfüllung » verringert wird. Vielleicht ist dies der Grund für die erwähnte Bromierbarkeit des Lactons in der Methingruppe.

Im Sinne dieser Anschauung war zu erwarten, dass die aus dem Lacton zu erhaltende ortho-Methoxydiphenyllessigsäure (I.), wie auch ihr Methylester (II.),

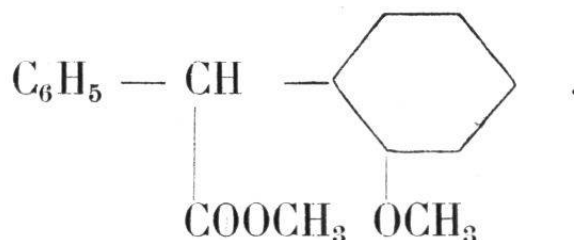


¹⁾ Dass diese Reaktion nur sehr erschwert, nicht aber absolut unmöglich ist, beweist die Thatsache, dass die Diphenyllessigsäure selbst, wie S. 118 erwähnt, im Methanrest bromierbar ist. Aber auch diese nur schwierig und durchaus nicht glatt verlaufende Bromierung steht in auffallendem Gegensatz zu der Bromierung des o-Oxydiphenyllessigsäurelactons, welche mit ungewöhnlicher Leichtigkeit vor sich geht.

in welchen der Lactonring gesprengt ist, sich bei der Bromierung wie die entsprechenden Derivate der para-Säure verhalten, also gleichfalls im Phenolrest bromiert werden würden.

Die im folgenden beschriebenen Versuche haben diese Erwartung bestätigt. Es wäre allerdings erwünscht gewesen, die Bromierungsverhältnisse dieser und ähnlicher Ortho-Säurederivate noch eingehender zu studieren (was übrigens im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Bistrzycki noch geschehen soll); immerhin bilden auch schon die bisher gewonnenen Resultate eine Stütze für die oben entwickelte Vermutung, dass es sterische Gründe (im Sinne V. Meyer's) sind, welche verhindern, dass bei der Bromierung der p-Oxydiphenylessigsäure und ihrer Derivate eine Substitution im Essigsäuremethinrest erfolgte.

o-Methoxydiphenylessigsäuremethylester,



Wie G. Cramer gezeigt ¹⁾ hat, wird der Lactonring des o-Oxydiphenylessigsäurelactons bei der Einwirkung von Salzsäuregas in alkoholischer Lösung aufgespalten. Durch Methylieren des so entstandenen o-Oxydiphenylessigsäuremethylesters musste man zu dem gewünschten o-Methoxydiphenylessigsäuremethylester gelangen.

Es hat sich indessen gezeigt, dass dieser Methoxyester etwas leichter in folgender Weise erhalten werden kann :

¹⁾ Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz) 1897. Seite 20.

Zu einer kalten Lösung von 1,31 g Natrium (3 Atome) in 10 g Methylalkohol wurden 4 g Lacton (1 Mol.) und nach dessen Auflösung 8,18 g Methyljodid (3 1/2 Mol.) hinzugefügt.

Dieses Gemisch wurde 10 Stunden in einem Schiessrohr bei 100° erhitzt. Dabei wurde offenbar das Lacton zunächst aufgespalten und die entstehende Verbindung, der höchst wahrscheinlich die Formel



zukommt, weiter zu dem gesuchten Ester,



methyliert.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ein dickflüssiges Öl abschied. Es wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge geschüttelt (um sie von etwaigem unveränderten Lacton zu befreien) mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet.

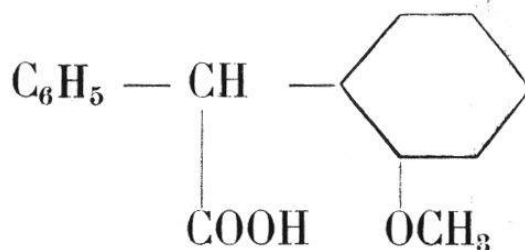
Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein fester, krystallisierter Körper in einer Ausbeute von 4,2 g. Derselbe ist in Alkohol und in Äther leicht, in Benzol und Chloroform schwerer löslich, in Ligroin unlöslich.

Zur Analyse wurde er zweimal aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert und bei 70° getrocknet. Er krystallisiert in feinen Nadelchen und schmilzt bei 109°.

0,1994 g Substanz gaben
0,5472 g Kohlendioxyd und
0,1185 g Wasser.

Gef.	Ber. f. $C_{16}H_{16}O_3$.
74,84 % C	75,00 % C
6,60 % H	6,25 % H.

o-Methoxydiphenylelessigsäure,



Die Verseifung des o-Methoxydiphenylelessigsäuremethylesters geht ausserordentlich schwer vor sich, im Gegensatz zur Verseifung des p-Äthoxyesters (Seite 100).

Sie wurde bewirkt durch 4-stündiges starkes Kochen einer konz. methylalkoholischen Lösung des Esters mit dem 10-fachen der theoretisch erforderlichen Menge Kaliumhydroxyd.

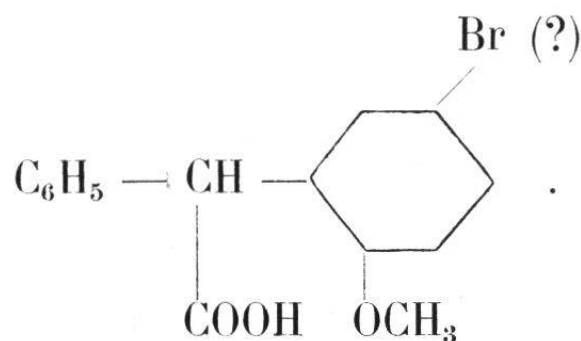
Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde die klare, wässrige Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei schied sich ein fester, gelblicher Körper aus. Er wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und zur Analyse bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er schmilzt bei 182°.

Die Analysen ergaben die für die erwartete Methoxysäure erforderlichen Zahlen :

- I. 0,2379 g Substanz gaben
0,6486 g Kohlendioxyd und
0,1340 g Wasser.
- II. 0,1942 g Substanz gaben
0,5301 g Kohlendioxyd und
0,1036 g Wasser.

	Gef.		Ber. f. $C_{15}H_{14}O_3$.
	I.	II.	
C	74,35	74,44	74,38 %
H	6,22	5,92	5,78 %

o-Methoxybromdiphenylelessigsäure,



Die Bromierung der o-Methoxydiphenylelessigsäure wurde zuerst wie die des o-Oxydiphenylelessigsäurelactons ¹⁾ in Benzollösung mit der äquimolekularen Mengen Brom bei 50° ausgeführt. Die Bromierung verlief hier viel schwerer, als bei dem Lacton. Nach dem Verdunsten des Benzols blieb ein schön krystallisierender, fast farbloser Körper zurück, der sich indessen, aus Benzol umkrystallisiert, bei der Analyse als ein sehr unvollständig bromiertes Produkt erwies.

Daher wurde eine neue Bromierung in Chloroformlösung und unter Anwendung, von etwa 7 % mehr als der einem Molekül entsprechenden Menge Brom vorgenommen.

3,9 g o-Methoxysäure, in 60 ccm Chloroform gelöst, wurden langsam auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit einem Gemisch von 2,75 g Brom und 40 ccm Chloroform versetzt.

Bromwasserstoffentwicklung trat ziemlich schwer ein. Nach beendigter Reaktion wurde das Chloroform zur Hälfte abdestilliert und die hinterbleibende Flüssigkeit mit Ligroin bis zur schwachen Trübung versetzt. Aus dieser Lösung schied sich sehr schnell das ganze Bromprodukt in fast reiner Form ab. Die Ausbeute betrug 3,8 g.

¹⁾ Bistrzycki und Flatau. Ber. **30**, 127.

Zur Analyse wurde es aus Chloroform umkrystallisiert und dabei in wasserhellen, monoklinen Prismen erhalten. Es schmilzt bei 203°.

Analysis.

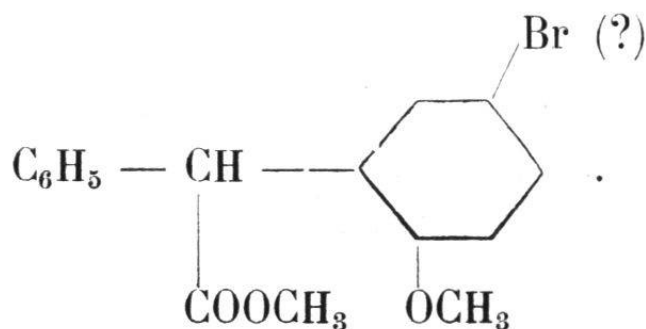
0,2304 g Substanz gaben
0,1310 g Silberbromid.

Gef.	Ber. f. $C_{15}H_{13}O_3Br$.
24,19 % Br.	24,92 % Br.

Wenn auch die Analyse nicht sehr gut stimmt, so beweist sie doch mit Sicherheit, dass hier ein Monobromderivat der Methoxysäure vorliegt. 1 g dieser o-Methoxysäure wurde nun mit 10 ccm konzentriertem absolut-alkoholischen Ammoniak 3 Stunden lang im Schiessrohr auf 100° erhitzt, wobei das Bromatom sich, als nicht austauschbar erwies, ganz so wie bei den Derivaten der p-Oxydiphenylessigsäure.

Das Bromatom ist also jedenfalls in den Anisolrest getreten. Ob es sich der Methoxylgruppe gegenüber in p- oder in o-Stellung befindet, ist unentschieden. Wahrscheinlicher ist die p-Stellung, weil bekanntlich bei Benzolderivaten eine gewisse Abneigung besteht, benachbarte (1-2-3-) Derivate zu bilden.

o-Methoxybromdiphenylessigsäuremethylester,



In der Erwägung, dass bei der soeben beschriebenen Bromierung die stark saure Carboxylgruppe dem Eintritt

des gleichfalls stark negativen Bromatoms in den Essigsäurerest hinderlich gewesen sein könnte, wurde auch noch der Methylester der Methoxydiphenylelessigsäure der Bromierung unterworfen.

Der Ester wurde in Chloroform gelöst und allmählich mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge Brom versetzt. Dabei wurde die erste Hälfte (also ein Molekül) des Broms sehr rasch aufgenommen, die zweite Hälfte dagegen nur sehr langsam und nicht vollkommen, wonach von vornherein zu erwarten war, dass hier nur ein Monobromderivat entstanden wäre, eine Vermutung, die durch die Analyse bestätigt wurde.

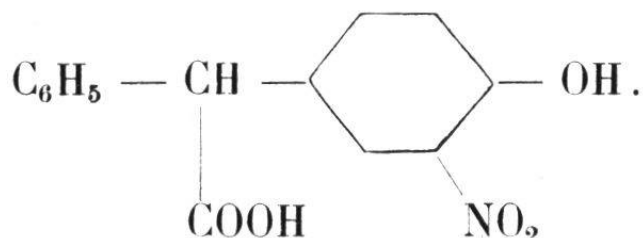
Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein Öl, das in warmem Ligroin gelöst wurde. Es schied sich daraus in schwach gefärbten Krystallen aus, die, nochmals aus Ligroin umkrystallisiert, in farblosen, zu Gruppen vereinigten Nadelchen erhalten wurden. Diese sind in den üblichen Lösungsmitteln, ausser in kaltem Ligroin und in Wasser, leicht löslich und schmelzen bei 90°.

Die Analyse liess erkennen, dass ein monobromierter Ester gebildet worden war, zeigte aber auch, dass derselbe in noch nicht reiner Form vorlag. Es wurden nämlich nur 22,53 % statt 23,88 % Brom gefunden. Äussere Umstände verhinderten eine nochmalige Darstellung und Reinigung des bromierten Esters, doch wurde konstatiert, dass das in ihm enthaltene Bromatom bei dreistündigem Erhitzen der Substanz mit alkoholischem Ammoniak im Rohr nicht abgespalten wurde, sich also offenbar nicht im Essigsäurerest befindet.

Nach dieser Abschweifung zu einigen Abkömmlingen der o-Oxydiphenylelessigsäure wandte ich mich wieder

zur isomeren p-Säure zurück und untersuchte zunächst ein Mononitroderivat derselben, dann eines ihrer Homologen.

p-Oxynitrodiphenylelessigsäure,



3 g p-Oxydiphenylelessigsäure werden in 15 g Eisessig aufgelöst. Diese in einer Kältemischung stark abgekühlte Lösung versetzt man langsam und unter Umschütteln mit einem Gemisch von 1,26 g kalter, abgeblasener Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,45) und 5 g Eisessig.

Die hellgelbe Flüssigkeit wird nach etwa fünf Minuten stark rot. Man lässt sie eine Viertelstunde in Eiswasser stehen; dann giesst man sie auf zerkleinertes Eis und lässt dies Gemisch noch während dreier Stunden in der Kälte stehen. Dabei scheidet sich das Nitroprodukt anfangs ölig aus, wird aber beim Umrühren bald fest. Man filtriert es ab und streicht es auf Thon. Wenn das Filtrat nicht zu verdünnt war, so scheidet sich bei vorsichtigem Wasserzusatz noch weiteres Nitroprodukt in hübschen, gelben Nadeln aus. Die Gesamtausbeute aus 4 g Oxydiphenylelessigsäure betrug 3,5 g Nitroprodukt.

Es ist hierbei durchaus erforderlich, ganz reine Oxydiphenylelessigsäure zu verwenden und genau die obige Vorschrift einzuhalten, da man sonst unkrystallisierbare Schmierer bekommt.

Das Nitroprodukt ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Wasser, in welchem es schwer, und von Ligroin, in dem es gar nicht löslich ist. Es wurde zur Analyse zweimal aus Benzol umkrystalli-

siert, indem man das Lösungsmittel langsam verdunsten liess. Bei Zusatz von Ligroin zur Benzollösung fällt das Nitroprodukt ölig aus. Es zeigt den Schmelzpunkt 104–105°.

Der bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Körper ergab bei der Analyse folgende Daten :

- I. 0,2425 g Substanz lieferten
0,5489 g Kohlendioxyd und
0,0912 g Wasser.
- II. 0,2517 g Substanz lieferten
12,3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 711 mm
Druck. ¹⁾

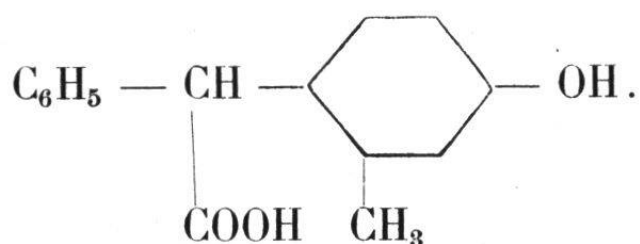
	Gef.		Ber. f. $C_{14}H_{11}O_5N$.
	I.	II.	
C	61,73 %	—	61,53 %
H	4,17 %	—	4,02 %
N	—	5,27 %	5,09 %.

Es wurde versucht, den Nitrokörper in üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren; doch gelang es nicht, das Reduktionsprodukt in reiner Form zu isolieren.

¹⁾ Der Stickstoff wurde im Schiff'schen Apparat (Ber. 13, 885) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer, 1886) entnommen.

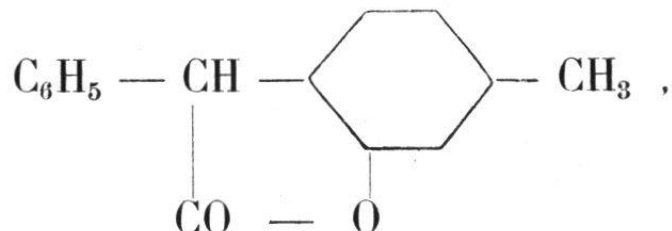
Kondensation von Mandelsäure mit meta-Kresol.

m-Kresylphenylessigsäure (2-Methyl-4-Oxydiphenylessigsäure),

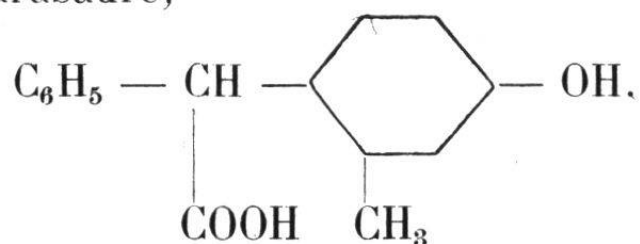


Die Kondensation von Mandelsäure mit m-Kresol verläuft in ganz analoger Weise wie die mit Phenol.

Auch hier bekommt man zwei Kondensationsprodukte : ein Ortholacton,



und eine Parasäure,



Das m-Kresylphenylessigsäurelacton ist schon von Bistrzycki und Flatau¹⁾ dargestellt und beschrieben worden, nicht aber die zugehörige para-Säure.

Zur Darstellung der letzteren wurde dasselbe Verfahren angewendet, welches zur Isolierung der p-Oxydiphenylessigsäure (Seite 92) gedient hatte.

¹⁾ Ber. **30**, 130.

Genau in der beim Phenolderivat beschriebenen Weise werden 10 g Mandelsäure, 14,2 g m-Kresol und 40 g 73-prozentige Schwefelsäure auf 125° erhitzt und sodann mit Wasser verdünnt. Das gebildete halbfeste Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Sodalösung zerrieben. Das von der als Natriumsalz in Lösung gegangenen Parasäure durch Absaugen befreite, schon nahezu reine Lacton wird ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Das Filtrat wird mit Essigsäure sauer gemacht, von dem abgeschiedenen Öle abfiltriert und mit Salzsäure versetzt. Die nun ausfallende Parasäure scheidet sich meistens gleich krystallinisch aus. Auf diese Weise wurden 4,7 g Lacton oder 33 % und 3,6 g Parasäure oder 22 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

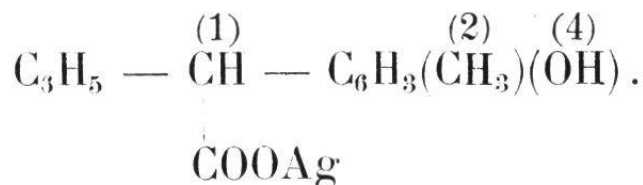
Die m-Kresylphenylessigsäure ist in Äther und in Alkohol ziemlich leicht löslich, dagegen in Eisessig, Toluol, Chloroform schwer löslich, in Ligroin unlöslich. Sie schmilzt bei 217–218°.

Zur Analyse wurde sie zweimal aus Toluol umkrystallisiert. Die Substanz wurde mit Hilfe von Bleichromat und Sauerstoff verbrannt.

0,2030 g Substanz gaben
0,5516 g Kohlendioxyd und
0,1089 g Wasser.

Gef.	Ber. f. $C_{15}H_{14}O_3$.
74,10 % C	74,38 % C
5,96 % H	5,78 % H.

m-kresylphenylessigsäures Silber,



Das Silbersalz der Kresylphenylessigsäure wurde

genau nach dem beim oxydiphenylelessigsäuren Silber¹⁾ beschriebenen Verfahren dargestellt.

Zur Analyse wurde es bei 75° getrocknet.

0,4947 g Substanz gaben

0,1547 g Silber.

Gef.	Ber. f. C ₁₅ H ₁₃ O ₃ Ag.
31,27 % Ag	30,94 % Ag.

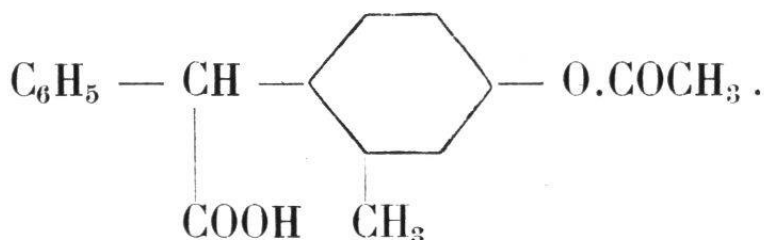
m-Kresylphenylelessigsäureester.

Nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier wurden der Äthyl-, wie auch der Methylester der m-Kresylphenylelessigsäure darzustellen versucht; beide wurden als Öle erhalten, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnten. Eine Analyse des Äthylesters ergab infolgedessen einen etwas zu geringen Kohlenstoffgehalt (74,92 % C statt 75,55 % C).

Auch der Benzylester (aus m-kresylphenylelessigsaurem Kalium und Benzylchlorid in absolut-alkoholischer Lösung) blieb ölig.

Acet-m-Kresylphenylelessigsäure

(2-Methyl-4-Acetoxydiphenylelessigsäure),



Nach dem Verfahren von Liebermann und Hermann²⁾ wurde 1 g m-Kresylphenylelessigsäure mit 1 1/2 g

¹⁾ Siehe Seite 95.

²⁾ Ber. 11, 1619.

gepulvertem entwässerten Natriumacetat und 4 g Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht und dann wie die acetylierte Oxydiphenylelessigsäure weiter behandelt.

Der erhaltene Körper ist in heissem Wasser und Äther schwer, in heissem Benzol und Alkohol leicht löslich, in Ligroin unlöslich.

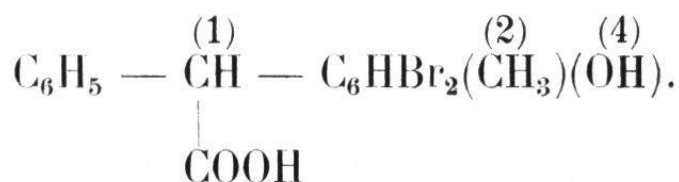
Zur Analyse wurde der Körper zweimal aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und bei 75° getrocknet. Er schmilzt bei 158°. Die Substanz wurde mit Hilfe von Bleichromat und Sauerstoff verbrannt.

0,2283 g Substanz gaben
0,6000 g Kohlendioxyd und
0,1198 g Wasser.

Gef.	Ber. f. $C_{17}H_{16}O_4$.
71,66 % C	71,83 % C
5,82 % H	5,73 % H.

Dibromkresylphenylelessigsäure

(Dibrom-2-Methyl-4-Oxydiphenylelessigsäure),



Auf 1 g m-Kresylphenylelessigsäure wurden 1,3 g Brom (etwas mehr als 2 Mol.) verwendet. Die Bromierung wurde in Chloroformlösung ausgeführt. Die Aufnahme des Broms ging sehr leicht vor sich. Aus der erkalteten Chloroformlösung schieden sich nach Zusatz von Ligroin 2,2 g einer Dibromkresylphenylelessigsäure krystallinisch aus. Sie wurde zur Analyse noch einmal aus Chloroform umkrystallisiert und bei 70° getrocknet.

0,2896 g Substanz gaben
0,2718 g Silberbromid.

Gef.
39,93 % Br

Ber. f. $C_{15}H_{12}Br_2O_3$.
40,00 % Br.

Diese Dibromverbindung ist in fast allen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, mit Ausnahme von Wasser und von Ligroin. Schmelzpunkt 160–161°.

Durch Erhitzen dieser Verbindung mit alkoholischem Ammoniak im Schiessrohre bei 100° wurde in der schon oft erwähnten Art festgestellt, dass sie kein bewegliches Bromatom enthält. Sehr wahrscheinlich befinden sich beide Bromotome im Kresolrest.

o-Oxydiphenylessigsäurepiperidid.

Die grosse Leichtigkeit, mit welcher das Methinwasserstoffatom des o-Oxydiphenylessigsäurelactons sich durch Brom ersetzen liess, gab Anlass zu der Vermutung, dass es auch sonst leicht beweglich, zumal zu Kondensationsreaktionen geneigt sein könnte.

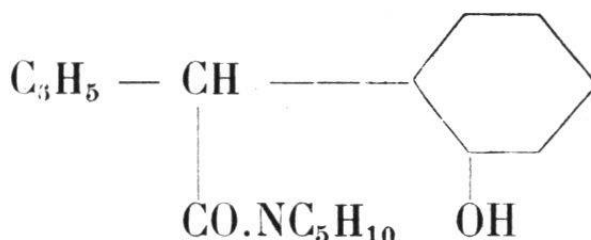
Um wenigstens eine solche zu versuchen, wurde Benzaldehyd bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel mit o-Oxydiphenylessigsäurelacton in Eisessiglösung zusammengebracht. Allein der Versuch verlief erfolglos; es wurde unverändertes Lacton zurückerhalten.

Nun wurde als Kondensationsmittel das kürzlich von Knoevenagel¹⁾ empfohlene Piperidin angewandt und zwar in folgender Weise: Zu einer kalten Lösung von 4 g Lacton und 1 g Benzaldehyd in 120 ccm Benzol wurden 2 g Piperidin hinzugefügt und das Gemisch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

¹⁾ Liebig's Ann. 281,29.

Auf Zusatz von Ligroin zu der Benzollösung fiel dann ein stickstoffhaltiger Körper aus, der, zweimal aus Benzol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 149–150° zeigte.

Die Analysenergebnisse stimmen auf ein Piperidid der o-Oxydiphenylelessigsäure von der Formel



- I. 0,2223 g Substanz lieferten
0,6294 g Kohlendioxyd und
0,1450 g Wasser.
- II. 0,2279 g Substanz gaben
10,8 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 709 mm
Druck.

	Gef.		Ber. f. C ₁₉ H ₂₁ O ₃ N.
	I.	II.	
C	77,21 %	—	77,28 %
H	7,24 %	—	7,11 %
N	—	5,01 %	4,74 %

Offenbar hat hier das Piperidin den Lactonring aufgespalten in derselben Weise, wie das nach den Untersuchungen von G. Cramer ¹⁾ auch andere aliphatische und aromatische Amine thun. Die gewünschte Kondensation war also nicht eingetreten.

Das Piperidid krystallisiert in kleinen, zu Aggregaten vereinigten Täfelchen, die in Alkohol, Benzol, Eisessig, Äther löslich, in Ligroin unlöslich sind.

¹⁾ Inaug.-Dissert., Freiburg in der Schweiz. 1897. Seite 22,

