

Hydroxyds ungelöst, die Hauptmenge des Eisens wird jedoch in krystallisiertes Hexammin verwandelt.

Beim Sulfat liegen die Dinge ähnlich; bei einem Verhältnis von  $\text{NH}_4:\text{Fe} = 1:1$  (d. h.  $\frac{1}{2}$  Mol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auf 1  $\text{FeSO}_4$ ) tritt noch völlige Wiederauflösung des Hydroxyds ein, — Farbumschlag vor der Krystallisation. Ammoniumsalz-freie Lösungen geben hauptsächlich krystallisiertes Aquo-pentammin-sulfat neben wenig Hydroxyd.

### 73. Peter Klason: Beitrag zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins (IV.)<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 10. Januar 1925.)

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung: „Lignin-sulfonsäure durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Spruceholz“ von Charles Dorée und Leslie Hall<sup>2)</sup> wird über eine ausführliche Untersuchung der Lauge berichtet, die bei der Einwirkung einer 7-proz. Lösung von schwefliger Säure auf das Holz bei 100–110° erhalten wird<sup>3)</sup>. Einleitungsweise heißt es dort: „Man hat es bisher nicht für möglich gehalten, einen befriedigenden Aufschluß mit schwefliger Säure allein zu erzielen, also ohne Zusatz bestimmter Mengen basischer Oxyde. Tatsächlich glaubte man allgemein, daß das basische Oxyd der ausschlaggebende Faktor beim Sulfonierungsvorgang ist.“ Indessen sagt bereits B. C. Tilghman<sup>4)</sup> in seinem Patent von 1866: „Die schweflige Säure scheint bei der erforderlichen Temperatur das eigentlich wirkende Agens zu sein, welches die intercellulären und zusammenkittenden Stoffe der vegetabilischen Faser löst, und sofern die Farbe der Produkte nicht in Betracht kommt, kann die Operation mit der Lösung von schwefliger Säure ohne Zusatz von Bisulfit vollendet werden.“ Meine eigenen Untersuchungen haben Tilghmans Auffassung in allem bestätigt. Man kann allerdings durch  $\text{SO}_2$  allein das Lignin herauslösen, der Kalk aber bindet die Säure und verhindert dadurch, daß dieselbe bei der hohen Temperatur im Kocher mehr oder weniger zersetzt wird<sup>5)</sup>.

Dorée und Hall nehmen an, daß das Kochen allein mit Lösungen von schwefliger Säure „ein einfaches und weniger kondensiertes Material zur Erforschung der Natur und Konstitution des Holzlignins als das komplizierte Nebenprodukt des sonst üblichen Sulfitprozesses“ liefern muß. Inwiefern das wirklich der Fall ist, dürfte aus dem Folgenden hervorgehen: Nach der Reinigung der Reaktionsprodukte durch Dialyse erhielten die Verfasser eine kolloidale Lignin-sulfonsäure, die, bei 40° getrocknet, wasserlöslich war. Dieser Körper schien individueller Natur zu sein. Er hatte die Bruttoformel  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{13}\text{S}$ , und sein Verhalten gegen  $\beta$ -Naphthylamin zeigte, daß 96% davon als  $\alpha$ -Lignin anzusprechen waren.

<sup>1)</sup> I.: B. 58, 1864 [1920], II.: B. 55, 448 [1922], III.: B. 56, 300 [1923]; vergl. auch B. 58, 706, 1862 [1920], 55, 455 [1922].

<sup>2)</sup> Cellulose-Chemie, V, S. 71, Übersetzung von Bartunek aus Journ. Soc. Chem. Ind. 43, 257 [1924].

<sup>3)</sup> E. P. 12943, 1922 von C. F. Croß und A. Engelstad.

<sup>4)</sup> Bl. [2] 8, 137 [1867].

<sup>5)</sup> Zellstoff-chemische Abhandlungen, Heft 5 [1921].

Auch ich habe bei in jüngster Zeit ausgeführten Untersuchungen zweier verschiedener Proben von Sulfitablauge Naphthylamin-Salze mit einem Schwefelgehalt von etwa 4.4% erhalten, was anzeigt, daß sie Salze von derselben Zusammensetzung wie Dorées und Halls Säure sind. Da ich andererseits bei einer früheren Untersuchung ein Naphthylamin-Salz mit 5.6% S erhalten hatte, so scheint es, als ob zwei Säuren vorlägen, eine von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{20}O_6 + H_2SO_3$  und eine andere von der Zusammensetzung  $C_{26}H_{26}O_9 + H_2SO_3$ . Wäre das indessen der Fall, so wäre der Sulfit-Kochprozeß schwer zu deuten.

Die folgenden Tatsachen dürften mit einem Schlage Klarheit in die diesbezüglichen Verhältnisse bringen können: Es zeigte sich nämlich, daß, wenn ich die Ablauge, die ein Naphthylamin-Salz mit dem niedrigeren Schwefelgehalt lieferte, mit mehr Sulfit kochte, ein Naphthylamin-Salz mit dem höheren Schwefelgehalt erhalten werden konnte.

300 ccm der Lauge wurden mit 15 g  $CaCO_3$  versetzt und darauf  $SO_2$  nahezu bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf wurde in geschlossenem Gefäß 2 Tage auf  $100^\circ$  erhitzt. Die Lösung wurde nun auf etwa 100 ccm eingekocht und filtriert. Sie wurde sodann in zwei Hälften geteilt, von welchen die eine mit  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid direkt gefällt wurde. Die andere wurde zuerst mit Ammoniak versetzt, um lose gebundenes Sulfit (an dem Aldehydkomplex) zu entfernen, dann angesäuert und nun erst mit Naphthylamin-Hydrochlorid gefällt. Die erstere Fällung enthielt 5.7, die andere 5.5% Schwefel.

Wenn in der angeführten Lauge, die ein Naphthylamin-Salz mit 4.4% S gab, die Fällung mit Naphthylamin-Hydrochlorid fraktioniert geschah, so zeigte es sich, daß die letzte Fällung 5.33% S enthielt. Hieraus geht hervor, daß das Naphthylamin-Salz mit dem niedrigeren Schwefelgehalt nicht eine einzige chemische Verbindung ist, sondern daß es ein Gemisch von zwei Verbindungen ist, von denen die mit dem höheren Schwefelgehalt die von mir angegebene Formel  $C_{20}H_{20}O_6 + H_2SO_3 + C_{10}H_7.NH_2 - H_2O$  hat. Wie diese Formel geschrieben ist, scheint die Ligno-sulfonsäure 1-basisch zu sein, sie ist aber in Wirklichkeit 2-basisch. Bei einer ausführlichen Untersuchung des Calciumsalzes, die von mir seiner Zeit durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung ausgeführt wurde<sup>6)</sup>, ergaben sich aus zwei Bestimmungen die Molekulargewichte 904 und 1060, während die Berechnung für eine 2-basische Säure 952 erfordert. Die Dibasizität ergibt sich auch daraus, daß das Molekulargewicht sich nicht änderte, wenn durch Zusatz von Kaliumoxalat in äquivalenter Menge das Salz in ein Kaliumsalz übergeführt wurde. Bestimmungen nach der Gefrierpunktmethode gaben viel höhere Molekulargewichte, was darauf hindeutet, daß die Moleküle der Säure die Neigung haben, sich miteinander zu assoziieren. Dies ist ja auch durch Dorées und Halls Untersuchungen bestätigt worden, die die Säure als kolloidal gefunden haben. Der Einfachheit wegen habe ich für das  $\alpha$ -Lignin früher die Formel  $C_{20}H_{20}O_6$  benutzt; die Tatsachen aber, die hier angegeben werden, und auch andere, von mir früher aufgefundene nötigen zur Anwendung der verdoppelten Formel. Es mag vor allem erwähnt werden, daß das  $\beta$ -Naphthylamin-Salz der  $\alpha$ -Ligno-oxim-sulfonsäure folgende Zusammensetzung hat:  $2C_{20}H_{20}O_6 + 2H_2SO_3 + H_2N.OH - H_2O + 2C_{10}H_7.NH_2$ . Ebenso verhielt es sich mit dem Kondensationsprodukt zwischen  $\alpha$ -Ligno-sulfonsäure und Semicarbazid<sup>7)</sup>. Es ist somit deutlich, daß nur die Hälfte der Acroleingruppe

<sup>6)</sup> Arkiv för kemi 6, Nr. 15 [1917].

<sup>7)</sup> B. 55, 448 [1922].

mit diesen Reagenzien kuppelt; es ist also nur derjenige Teil davon, der kuppelt, als eine wahre Acroleingruppe anzusehen, die andere Hälfte ist wahrscheinlich, die entsprechende Gruppe  $-\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OH}$ . Demnach wäre  $\alpha$ -Lignin eine Kombination von 3 Mol. Coniferylaldehyd und 1 Mol. Coniferylalkohol.

Will man nun die Formel in Übereinstimmung hiermit schreiben, so wird sie für die 2-basische Sulfonsäure,  $(2\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6) + 2\text{H}_2\text{SO}_3$ , und für die 1-basische Säure  $(2\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6) + \text{H}_2\text{SO}_3$ .

Es müßte als wahrscheinlich gelten, daß man durch Sulfitkochen bei möglichst niedriger Temperatur die genannte 1-basische Säure erhalten könnte. Ein Kochversuch bei  $50^\circ$  wurde angestellt, wobei die Reaktion äußerst langsam vor sich geht. Das Naphthylamin-Salz enthielt 3.8% S; berechnet für die angegebene Formel 3.5%.

Sowohl die von Dorée und Hall dargestellte Säure als die zuletzt von mir erhaltene kann demnach als aus etwa 2 Mol. der 1-basischen Sulfonsäure auf 1 Mol. der 2-basischen Säure bestehend angesehen werden. Sie kann am einfachsten geschrieben werden:  $3\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_3$ .

Da die Naphthylamin-Salze dieser Säuren ungefähr denselben Kohlenstoffgehalt haben, beruht die Feststellung in jedem einzelnen Falle auf der Bestimmung des Schwefelgehalts. Vergleicht man nun die prozentische Zusammensetzung nach dieser Formel mit der nach Dorées und Halls Formel, so ergibt sich Folgendes:

$3\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_3$ :	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_3$ :
C <sub>60</sub> — 720 — 58.4	C <sub>26</sub> — 312 — 55.1
H <sub>64</sub> — 64 — 5.2	H <sub>30</sub> — 30 — 5.3
O <sub>94</sub> — 384 — 31.2	O <sub>18</sub> — 192 — 33.9
S <sub>2</sub> — 64 — 5.2	S — 32 — 5.7
1232 — 100.00	566 100.00

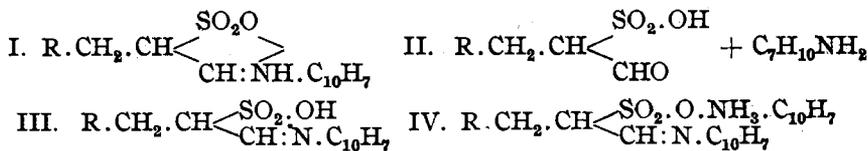
Die Übereinstimmung würde wahrscheinlich fast vollständig werden, wenn man das lose gebundene  $\text{SO}_2$ , das sich in Dorées Säure findet, abzüge. Die Verfasser bemerken hierüber: „Ein Teil des Schwefels ist in dieser Säure, wie Melander festgestellt hat, als Schwefelsäure-Ester gebunden. In Übereinstimmung hiermit gab die von uns benützte gereinigte Säure bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 7% des genannten Schwefels als Schwefelwasserstoff ab.“

Diese Reaktion ist jedoch charakteristisch für die schweflige Säure, die Ketone und Aldehyde binden können und darf wohl als ein förmlicher Beweis für das Vorhandensein eines derartigen Komplexes angesehen werden. Außerdem muß die Säure von Dorée und Hall einige Prozent Wasser enthalten haben, denn man dürfte keinen in Wasser löslichen kolloidalen Körper nachweisen können, der bei  $40-50^\circ$  wasserfrei gemacht werden kann.

Dorée und Hall stellten auch ein  $\beta$ -Naphthylamin-Salz, das 4.5% S hatte, dar, was ja auch mit dem, was ich oben angeführt habe, übereinstimmt. Aus diesem Salz machte Alkali Naphthylamin frei, und es erschien ihnen aus diesem Grunde als ein einfaches Salz, wobei sie sich auf einen Aufsatz von Hittika<sup>8)</sup> beriefen.

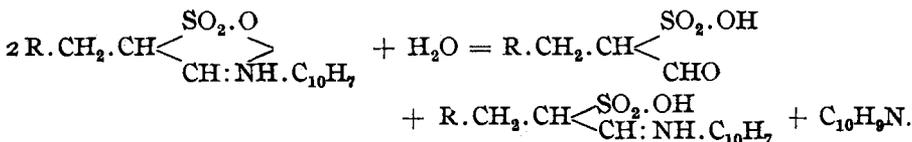
Die Untersuchung des  $\beta$ -Naphthylamin-Salzes der  $\alpha$ -Ligno-sulfonsäure hatte mich zu der Auffassung geführt, daß hier ein inneres Salz I vorlag.

<sup>8)</sup> Cellulose-Chemie 1923, Nr. 9.



Dieses konnte bei Behandlung mit Alkalien teils die Ligno-sulfonsäure (II) regenerieren, teils die Säure III bilden. Das Alkali wirkt in der Tat leicht auf das Naphthylamin-Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und ich hatte gefunden, daß in der Lösung, nachdem das Naphthylamin vollständig extrahiert war, die beiden eben angeführten Säuren vorhanden waren, von denen die Nitrilsäure durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ausgefällt werden konnte.

Um zu zeigen, daß das Alkali nicht alles Naphthylamin aus dem Naphthylamin-Salz freimacht, auch wenn das Alkali im Überschuß vorhanden ist — ich wandte eine *n*-Lösung an — kann zweckmäßigerweise folgendermaßen verfahren werden: Nachdem das Alkali das Salz gelöst hat und das Naphthylamin vollständig extrahiert ist, wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Naphthylamin-Hydrochlorid gefällt. Fände sich nun in der Lösung nur Lignosulfonsäure, so sollte die Fällung dieselbe Zusammensetzung haben wie das direkt aus der Ablauge gefällte Salz. Dieses letztere hat einen Stickstoffgehalt von etwa 2.1%, die Fällung aber, die auf die hier angegebene Weise erhalten wurde, hatte einen Stickstoffgehalt von 2.9%. Dieses Salz ist offenbar aus der Nitrilsäure entstanden und hat die Formel IV mit einem berechneten N-Gehalt von 3.9%. Sowohl hieraus wie aus direkten Bestimmungen ergab sich, daß bei der Einwirkung des Alkalis auf das Naphthylamin-Salz 50% des Naphthylamins frei wurden, während 50% als eine Nitrilsulfonsäure gebunden blieben:



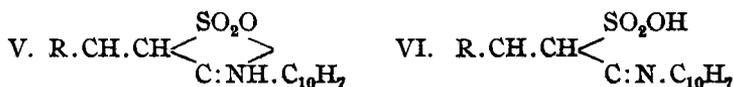
Bemerkt sei, daß die Dibasizität der Ligno-sulfonsäure die Formeln etwas komplizierter macht, als es hier angegeben ist.

Hittika bemerkt, daß er in der mit Salzsäure versetzten Fällung des mit Alkali behandelten Naphthylamin-Salzes den N-Gehalt nicht, wie ich angegeben, erhielt, sondern nur 0.4%. Da nun sowohl die Ligno-sulfonsäure wie auch die Nitrilsäure von Salzsäure gefällt werden, so ist es schwer, sie auf diese Weise zu trennen. Durch Abpassung einer geeigneten Konzentration und Salzsäure-Menge erhielt ich eine Fällung, die auf Saugporzellan abgesogen wurde; zur Trockne erhitzt, ward sie unlöslich und wurde dann gewaschen. Getrocknet enthielt sie 1.4% N. Reiner wurde die Nitrilsäure dadurch erhalten, daß die Fällung mit Kochsalz geschah. Die Fällung war sehr schleimig, weshalb die ganze Mutterlauge auf Saugporzellan abgesogen und danach Wasser zugesetzt wurde, wobei die Nitrilsäure eine teigige Masse bildete, die in Wasser leichtlöslich war. Durch Waschen mit Methylalkohol wurde sie als ein Pulver gewonnen, das nur Spuren von Kochsalz enthielt und einen Stickstoffgehalt von 1.7% aufwies. Hittika sagt weiter, daß das  $\alpha$ -Naphthylamin-Salz sich gegen Alkali ähnlich wie das  $\beta$ -Salz verhält. Dies

muß ich aus folgenden Gründen entschieden bestreiten: Das  $\alpha$ -Naphthylamin-Salz mit einem Gehalt von 2.14% N wurde mit Alkali in geringem Überschuß bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und das freigemachte Naphthylamin mit Äther extrahiert. Nachher wurde mit Salzsäure angesäuert, mit  $\alpha$ -Naphthylamin-Hydrochlorid gefällt und die Fällung schließlich bei 130° getrocknet. Zwei Proben davon gaben 2.16 und 2.15% N. Das ursprüngliche Salz wurde somit wiedergewonnen, und das  $\alpha$ -Salz enthält demnach, wie ich angegeben hatte, kein inneres Salz. Die Farben der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Salze sind ebenfalls verschieden. Dieses  $\alpha$ -Salz hat praktische Bedeutung bei Darstellung von  $\alpha$ -Ligno-sulfonsäure aus der Abfall-Lauge.

In seinem Buch „Die Polysaccharide“ 1923 sagt H. Pringsheim: „Die Klasonschen Theorien sind nicht ohne Widerspruch geblieben; in überzeugender Weise ist ihm Hittika entgegengetreten.“ Es sei indessen bemerkt, daß Hittika sich überhaupt nicht über meine Theorien äußert.

Aus dem Obigen scheint hervorzugehen, daß es zwei isomere Verbindungen gibt, nämlich das direkt aus der Lauge erhaltene innere Naphthylamin-Salz von der Formel V, das unlöslich ist und die mit Alkali hieraus dargestellte leichtlösliche Verbindung VI.



Fuchs<sup>9)</sup> sagt: „Aus den Untersuchungen von Hönig und Spitzer geht hervor, daß von einer einheitlichen Ligno-sulfonsäure keine Rede sein kann.“ Man fragt sich, wie dies in Einklang damit stehen kann, daß die  $\alpha$ -Ligno-sulfonsäure, die etwa  $\frac{2}{3}$  des Lignins ausmacht, ein einheitliches, wohldefiniertes krystallinisches Naphthylamin-Salz gibt?

Willstätter<sup>10)</sup> sagt: „Es gibt Lignin-Formeln, die einen Zusammenhang mit aromatischen Substanzen annehmen. Sie entbehren ausreichender experimenteller Grundlagen, denn kein Abbau hat zu reichlichen Mengen von aromatischen Körpern geführt.“ Dies dürfte man nunmehr wohl mit vollem Fug bestreiten können. Ich<sup>11)</sup> erhielt aus direkt aus Coniferin dargestelltem polymerem Coniferylalkohol bei der Alkalischemelze zusammen 24% Protocatechusäure und Brenzcatechin. Heußer<sup>12)</sup> gewann aus

<sup>9)</sup> Brennstoff-Chemie 1921, S. 137; auch B. 54, 484 [1921]. Es sei hier bemerkt, daß, wenn Hr. Fuchs gegenüber meiner Äußerung, daß keine andere Theorie über den Bau des Lignins und den Sulfit-Kochprozeß sich hat geltend machen können, erklärt: „Ich bedaure, sagen zu müssen, daß sich Hr. Klason hier im Irrtum befindet. Es gibt speziell über das Lignin mehrere Theorien!“, dies seine Richtigkeit hat, wenn man Theorie und Hypothese identifiziert. Aber nach der in allen Ländern angewandten wissenschaftlichen Terminologie, die, wie ich glaube, von Aristoteles herrührt, sind diese Begriffe wesentlich verschieden. Eine Theorie des Sulfit-Kochprozesses muß versuchen, eine Erklärung von allen dabei bekannt gewordenen quantitativen Verhältnissen zu geben. Die Theorie ist also das Gebäude selbst, das auf eine Hypothese als Grund errichtet ist. Für den Sulfit-Techniker — und ausschließlich zu technischem Zwecke habe ich mit dem Lignin gearbeitet — hat die Hypothese wenig oder keinen, dagegen eine allseitig begründete Theorie natürlich einen hohen Wert. Sämtliche existierenden Hypothesen über das Lignin hatte ich in einer früheren Arbeit (Schriften d. Vereins Zellstoff- und Papier-Chemiker, H. 2) gewissenhaft angeführt.

<sup>10)</sup> B. 55, 2637 [1922]. <sup>11)</sup> B. 56, 302 [1923].

<sup>12)</sup> Cellulose-Chemie 1923, Nr. 5.

Salzsäure-Lignin zusammen 24% Protocatechusäure und Brenzcatechin, also ganz dieselbe Menge, die ich vorher aus polymerem Coniferylalkohol erhalten hatte. Im übrigen möchte ich auf Franz Fischers und Troppsch<sup>13)</sup> eingehende vergleichende Untersuchungen über Lignin und Cellulose verweisen. Heußner<sup>14)</sup> ist zu der Auffassung gekommen, daß das Lignin die Kombination eines Kohlenhydrats und eines hydroaromatischen Körpers ist, wobei er sich auf Hägglungs Beobachtung stützt, daß das Salzsäure-Lignin beim Invertieren mit verd. Säure in der Wärme beträchtliche Mengen Kohlenhydrat abspaltet. Ein vollkommen analoger Fall liegt aber beim Coniferylalkohol vor. Wenn Coniferin mit verd. Säuren erwärmt wird, so scheidet sich, wie Tiemann seinerzeit gezeigt hat, ein unlöslicher Körper von anderer Zusammensetzung als Coniferylalkohol ab. Dieser besteht, wie ich<sup>15)</sup> früher gezeigt habe, aus einem polymeren Coniferylalkohol + 10% Zucker. Er ist vollständig unlöslich in Wasser und ähnelt sehr dem Lignin.

1.724 g Coniferin wurden im Dampfschrank mit 25 ccm 0.2-n. HCl 12 Stdn. erhitzt. Hierbei wurden 0.9924 g des unlöslichen Körpers als Kruste auf dem Boden erhalten. Diese wurde pulverisiert, mit 200 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.425 versetzt und 5 Stdn. erwärmt. Mit Fehlingscher Lösung wurde in der Lösung 0.1772 g Cu = 0.0877 g Glykose 8.83% erhalten. Dieser Zucker ist aber, wie wir aus Tiemanns Untersuchung wissen, kein konstituierender Bestandteil des Coniferylalkohols, der sich auf normale Weise abspaltet, wenn Coniferin unter geeigneten Bedingungen mit Emulsin behandelt wird. Der polymere Coniferylalkohol blieb nach der Invertierung als ein unlösliches Pulver zurück.

Es ist demnach per analogiam klar, daß der Zucker, der im Lignin nachgewiesen worden ist, nicht zu dem Lignin als solchem gehört.

Es sei schließlich an die für die Beurteilung des Lignins wichtige Beobachtung von Amé Pictet und Madeleine Guulii<sup>16)</sup> erinnert, daß unter den Phenolen, die bei der trockenen Destillation des Lignins entstehen, Eugenol ein konstantes Produkt aller Fraktionen ist. Hiermit stimmt auch überein, daß sowohl Methyl- als auch Äthyl- und *n*-Propyl-kreosol konstante Bestandteile in Nadelholzteer sind.

#### 74. Ludwig Moser und Alfred Brukl: Die Trennung des Eisens und Aluminiums von Mangan und Magnesium, sowie von Phosphorsäure mit Sulfo-salicylsäure.

(Unter teilweiser Mitarbeit von Ilona Vén.)

[Aus d. Laborat. für Analyt. Chemie d. Techn. Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 9. Januar 1925.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde bereits gezeigt, daß man die komplexbildende Eigenschaft der Sulfo-salicylsäure für die quantitative Trennung bestimmter Metall-Ionen mit Vorteil benützen kann. Auf diesem Wege lassen sich Eisen(III)- und Aluminium- vom Titan(IV)-Ion trennen, indem diese mit Sulfo-salicylsäure lösliche Komplexsalze verschiedener Beständigkeit bilden. Das Prinzip der Trennung beruht darauf, daß Eisen(III)-Ion mit Sulfo-salicylsäure eine dunkelviolettrote Lösung bildet, aus der weder Am-

<sup>13)</sup> B. 56, 2418 [1923].      <sup>14)</sup> Der Papier-Fabrikant 1924, Heft 15.

<sup>15)</sup> B. 56, 305 [1923].      <sup>16)</sup> Helv. 6, 627.

<sup>1)</sup> L. Moser und E. Irányi, M. 43, 679 [1922].