

7-Acetyl-1,3-dimethyl-kaffolid wurde ebenso hergestellt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester feine, schmale, schräg endigende Prismen. Schmp. 104° (k. Th.). Ausbeute 1,5 g aus 2 g.

0,1015 g Subst.: 14,75 ccm N (17°, 760 mm, 23-proz. KOH).
C₉H₉O₆N₃. Ber. N 16,5. Gef. N 16,8.

Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; kaum in Äther, Petroläther.

Verseifung wurde veranlaßt durch kochendes Wasser in 5 Min., nicht aber durch kochenden Alkohol.

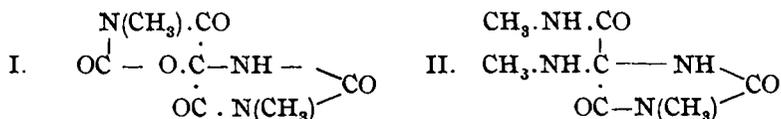
Breslau, Chem. Institut d. Universität.

154. Heinrich Biltz und Lotte Loewe: Umsetzungen von Iso-apokaffein.

(Eingegangen am 4. Februar 1931.)

Nachdem die in der voranstehenden Abhandlung beschriebene Bearbeitungsweise für Iso-apokaffein gefunden war, wurde eine Reihe Umsetzungen dieses Stoffes untersucht, worüber ebenfalls schon in der Breslauer Dissertation L. Loewe, 1927 berichtet ist. Zum Vergleich wurden die beiden anderen Dimethyl-kaffolide und das Trimethyl-kaffolid herangezogen. Es zeigte sich beim Iso-apokaffein eine bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit an Stellung 5, die den genannten anderen Kaffoliden fehlt.

Iso-apokaffein (I) setzt sich schon bei Zimmer-Temperatur mit alkohol. Methylamin-Lösung lebhaft unter CO₂-Abgabe um. Es entsteht 3-Methyl-5-methylamino-hydantoyl-methylamid (II). Mit Äthylamin wurde



die entsprechende 5-Äthylamino-Verbindung gewonnen. Interessant ist, daß weder 1,3,7-Trimethyl-kaffolid (Allo-kaffein), noch 1,7-Dimethyl-kaffolid (Apo-kaffein), noch 1,3-Dimethyl-kaffolid die gleichen Umsetzungen zeigten. Hieraus ist zu folgern, daß ein Methyl in Stellung 1 die Reaktionsfähigkeit des benachbarten Kohlenstoffs in 5 schwächt, so daß er zur Aufnahme von Stickstoff unter den Umsetzungs-Bedingungen nicht mehr befähigt ist. Mit Ammoniak glückte die gleiche Umsetzung zunächst nicht. Nachdem aber im Iso-apokaffein die Stellung 1 acetyliert war, erfolgte sie; nur wurde der in Stellung 7 stehende Methylamin-Rest teilweise durch NH₂ ersetzt, so daß ein Gemisch von 3-Methyl-5-amino-hydantoyl-amid und methylamid entstand, das sich leicht trennen ließ. Acetyl in 1 stärkt somit die Aufnahmefähigkeit des Kohlenstoffs in 5 für Stickstoff.

Es lockte, Versuche anzustellen, um vom 3-Methyl-5-methylamino-hydantoyl-methylamid durch Ringschluß zwischen den zwei NH·CH₃-Gruppen unter Zwischenschaltung eines CO zum unbekanntem, aber wiederholt gesuchten 1,3,7-Trimethyl-*spiro*-dihydantoin (III) zu gelangen. Der Stoff interessierte als Isomeres des seit länger bekannten 1,3,9-Trimethyl-*spiro*-dihydantoin (Hypo-kaffein) sehr. Wir versuchten, das Ziel mit Phosgen oder mit Chlor-kohlensäure-ester zu erreichen. Beide Male

alkyliert ist; so mit dem Kaffolid selbst²⁾ und mit 3-Methyl-kaffolid³⁾, während bei 1-Methyl-kaffolid⁴⁾ die Einwirkung von Aminen Schwierigkeiten machen dürfte.

Beschreibung der Versuche.

3-Methyl-5-methylamino-hydantoyl-methylamid.

5 g Iso-apokaffein wurden mit 10 ccm alkohol. Methylamin-Lösung übergossen. Die Mischung erwärmte sich stark, und Kohlendioxyd entwich heftig. Beim Abkühlen der Lösung und, wenn nötig, Einengen im Vakuum-Exsiccator krystallisierten etwa 4.5 g Rohprodukt aus. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte flache Prismen oder Blättchen mit schräger oder dachförmiger Endigung. Aus Wasser kamen schön ausgebildete, flächenreiche Krystalle. Schmp. 187° (k. Th.).

Über die Krystall-Form der aus Wasser gekommenen Krystalle berichtete Hr. Prof. Dr. Valetton⁵⁾ freundlichst:

Triklin-holoedrisch. Durchgängig begrenzt von den Formen {100} {101} {011} {101} {011}. Die Ausbildung ist zentrisch-symmetrisch; der Habitus oktaeder-ähnlich. Gelegentlich dicktafelig nach 100. Die kristallographischen Elemente sind:

$$\alpha = 90^{\circ} 38'$$

$$\beta = 93^{\circ} 52'$$

$$\gamma = 107^{\circ} 39'$$

$$a:b:c = 1.2493:1:1.0012.$$

0.1025 g Sbst.: 0.1591 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1036 g Sbst.: 0.1610 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.1001 g Sbst.: 24.3 ccm N (16°, 757.5 mm)⁶⁾.

C₇H₁₂O₃N₄. Ber. C 42.0, H 6.0, N 28.0. Gef. C 42.3, 42.4, H 6.7, 6.6, N 28.1.

Leicht löslich in Wasser; etwas weniger in Alkohol, Essigester, Benzol; unlöslich in Äther. Diazomethan wirkte nicht ein.

Salzsaures Salz: Es war nicht durch Abrauchen mit konz. Salzsäure zu erhalten, wohl aber durch Sättigung eines Gemisches von 0.5 g Methylamino-Stoff und 10 ccm entwässertem Alkohol mit Chlorwasserstoff. Zunächst erfolgte unter schwacher Erwärmung Lösung, und dann schied sich das Hydrochlorid aus. Da es zunächst sehr hygroskopisch ist, wurde es schnell abgesogen und sofort im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Nun wurde es in entwässerten Alkohol geschüttet und nach Umschwenken des Gemisches wieder abgesogen, was jetzt ohne Gefahr eines Zerfließens leicht gelingt. Prismen mit domatischer Endigung, oft sargdeckel-ähnlich. Schmp. 208° (k. Th.).

0.1002 g Sbst.: 0.0610 g AgCl. — C₇H₁₂O₃N₄, HCl. Ber. Cl 15.0. Gef. Cl 15.1.

Löslich in Äthyl- und Methylalkohol, kaum in Essigester, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther.

Durch Wasser wird Chlorwasserstoff abgespalten. Deshalb gelang es auch nicht, das Salz mit konz. Kaliumcyanat-Lösung in Umsetzung zu bringen, wobei ein 3.6-Dimethyl-allantoin-5-carbonsäure-methylamid hätte entstehen können.

Acetylierung: Es gelang nicht, eine Acetylverbindung des Methylamino-Stoffes zu erhalten. Ersichtlich tritt Methylamin aus und zwei Acetylene ein. Wahrscheinlich entsteht Diacetyl-isokaffursäure. Ein sicherer Beweis dafür steht aus; aus Iso-kaffursäure und Essigsäure-anhydrid wurde der Stoff nicht erhalten, sondern nur eine Schmiere.

²⁾ H. Biltz, M. Heyn, A. 416, 56 [1916].

³⁾ H. Biltz, H. Krzikalla, A. 423, 277 [1921].

⁴⁾ H. Biltz, E. Topp, B. 44, 1530 [1911].

⁵⁾ Abbildung bei J. J. P. Valetton, Ztschr. Krystallogr. 66, 516 [1928].

⁶⁾ Der Stickstoff der Analysen wurde über 23-proz. Kalilauge abgelesen.

2 g 3-Methyl-5-methylamino-hydantoyl-methylamid und 40 ccm Essigsäureanhydrid wurden $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit heißem Essigester aus dem Kolben gespült. Nach Abkühlen wurde abgesogen. Ausbeute 1.5 g. Schmp. 195° (k. Th.) unt. Zers. Aus entwässertem Alkohol kamen schöne, 4-seitige Doppelpyramiden.

0.1039 g Sbst.: 0.1695 g CO₂, 0.0443 g H₂O. — 0.1149 g Sbst.: 0.1882 g CO₂, 0.0399 g H₂O. — 0.1122 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 744 mm).

C₁₀H₁₄O₄N₃. Ber. C 44.3, H 4.8, N 15.5. Gef. C 44.5, 44.7, H 4.8, 3.9, N 15.5.

Leicht löslich in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, weniger in Essigester, kaum in Äther.

Andere Methyl-kaffolide setzten sich mit Methylamin nicht in gleicher Weise wie Iso-apokaffein um. Wir bestätigten für Trimethyl-kaffolid die früheren Angaben⁷⁾, daß es sich mit Methylamin zu Allo-kaffursäure und Dimethyl-harnstoff umsetzt. 1.7-Dimethyl-kaffolid und 1.3-Dimethyl-kaffolid gaben mit Methylamin ebenfalls keine 5-Methylamino-Stoffe.

3-Methyl-5-äthylamino-hydantoyl-methylamid.

1 g Iso-apokaffein setzte sich mit 1.5 ccm alkohol. Äthylamin-Lösung unter heftiger CO₂-Entwicklung um. Es schied sich 0.5 g ab; durch Eindampfen des Filtrates konnte noch etwas mehr erhalten werden. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Schmp. 187° (k. Th.), also ebenso wie der des Methylamino-Stoffes; ein Gemisch beider schmolz um 20° tiefer. Beide Stoffe sind sehr ähnlich.

0.1012 g Sbst.: 23.15 ccm N (16°, 752 mm). — C₈H₁₄O₃N₄. Ber. N 26.2. Gef. N 26.3.

3-Methyl-5-amino-hydantoyl-amid und -methylamid.

Beim Übergießen von 2 g 1-Acetyl-isoapokaffein (vergl. die voranstehende Abhandlung) mit 4 ccm konz. wäßriger Ammoniak-Lösung entwich unter starker Erwärmung Kohlendioxyd. Die Lösung wurde im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet und der sirupöse Rückstand mit einigen Tropfen Alkohol und etwas Äther verrieben. Nach Wegdunsten der Lösungsmittel wurde das wiederholt, bis eine feste Krystallmasse entstanden war. Manchmal war oftmalige Wiederholung nötig. Häufiges Verreiben und Animpfen förderte sehr. Schließlich wurde die Masse auf Ton gestrichen. Ausbeute 0.9–1 g. Schmp. etwa 180°. Das Stoffgemisch wurde mit Methylalkohol getrennt, in dem das Amid sehr wenig, das Methylamid leicht löslich ist. Man löst in der eben erforderlichen Menge siedenden Methylalkohols und läßt erkalten; erst wenn das Filtrat fast völlig eingedampft ist, scheidet sich das Methylamid ab.

3 - Methyl - 5 - amino - hydantoyl - amid (0.3 g): Walzenförmige Krystalle, Schmp. 186° unt. Zers. Leicht löslich in Wasser, Eisessig; kaum in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Petroläther.

0.1011 g Sbst.: 0.1302 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.0944 g Sbst.: 26.8 ccm N (17°, 751.5 mm). — 0.1068 g Sbst.: 30.8 ccm N (18.5°, 751.5 mm).

C₈H₈O₃N₄. Ber. C 34.9, H 4.7, N 32.6. Gef. C 35.1, H 5.5, N 32.5, 32.7.

3-Methyl-5-amino-hydantoyl-methylamid (0.6 g): Schmale, gestreckte Prismen mit domatischer Endigung; manchmal walzenförmig.

⁷⁾ H. Biltz, B. 43, 1615 [1910].

Schmp. 147° (k. Th.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol; leicht in Äthylalkohol; löslich in Essigester; wenig in Benzol, Aceton, Chloroform; kaum in Äther.

0.0991 g Sbst.: 0.1407 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.0910 g Sbst.: 23.9 ccm N (18°, 762 mm).

C₈H₁₀O₃N₄. Ber. C 38.7, H 5.4, N 30.1. Gef. C 38.7, H 6.1, N 30.3.

Umsetzung von 3-Methyl-5-methylamino-hydantoyl-methylamid mit Phosgen, Thio-phosgen, Chlor-kohlensäure-ester.

Phosgen: Von vielen Ansätzen für eine Umsetzung mit Phosgen sei der folgende beschrieben, der uns am günstigsten erschien: Zu einem Gemisch von 1 g 3-Methyl-5-methylamino-hydantoyl-methylamid und 0.5 g Pyridin wurden 3 ccm 30-proz. Phosgen-Lösung in Benzol bei Zimmer-Temperatur gegeben. Nach 10 Min. wurde ¼ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abkühlen wurde die Benzol-Lösung abgegossen, der feste Rückstand mit wenig Wasser auf Ton gebracht und dort getrocknet. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte 0.5 g glatte, manchmal breite Prismen mit domatischer Endigung; zuweilen Büschel feiner Nadeln. Sinterbeginn von 230° ab, Schmp. etwa 260° (k. Th.).

Die Analyse bereitete Schwierigkeiten. Von zahlreichen Analysen seien einige Werte angeführt: C 37.9, 38.6, 39.1, H 3.4, 4.0, 4.3, N 19.5, Cl 10.4, 11.1, 12.2. Mit Vorsicht kann hieraus auf die Formel C₉H₉O₃N₄Cl geschlossen werden mit: C 37.4, H 3.1, N 19.4, Cl 12.3.

Löslich in Methylalkohol, Essigester, Chloroform, Aceton, wenig in Äthylalkohol, kaum in Wasser, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff. Durch Diazo-methan ließ sich der Stoff nicht methylieren.

Nach Herstellung und Zusammensetzung wäre ein 1-Chlorformyl-trimethyl-*spiro*-dihydantoin möglich. Versuche, das Chlorformyl abzuspalten, führten nicht zum Ziele. Erwähnt sei, daß ½-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade den Stoff nicht veränderte; er wurde mit Wasser wieder abgeschieden; ebenso wenig veränderte Abrauchen mit konz. Salzsäure.

Thio-phosgen und Chlor-kohlensäure-ester wirkten bei verschiedenen Versuchen entweder nicht ein, oder es kamen amorphe Flocken. Mit Chlor-kohlensäure-ester wurde einmal ein wenig eines in kugelligen Aggregaten krystallisierenden Stoffes vom Schmp. 147° erhalten.

3.6.8-Trimethyl-allantoin-5-carbonsäure-methylamid.

1. Aus 3-Methyl-5-methylamino-hydantoyl-methylamid und *symm.* Dimethyl-harnstoff: 1 g vom Methylamino-Stoff und 0.5 g Dimethyl-harnstoff wurden im Paraffinbade bei 150° zusammengeschmolzen. durch die klare Schmelze wurde während 5 Min. Chlorwasserstoff geleitet, wobei die Masse glasig erstarrte. Umkrystallisiert wurde zunächst aus 5 ccm Wasser. Die 0.5 g Rohprodukt gaben bei erneutem Umkrystallisieren aus Wasser 0.1 g Tetramethyl-*spiro*-dihydantoin, dessen Bildung sich durch Einwirkung von 2 Mol. Dimethyl-harnstoff erklärt, und bei weiterem Einengen des Filtrates im Exsiccator 0.4 g des in der Überschrift genannten Stoffes. Er wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol weiter gereinigt, wobei sein Zers.-Pkt. von 217° auf 220° (k. Th.) unter starkem Aufschäumen stieg. Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche.

0.1018 g Sbst.: 0.1587 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.0988 g Sbst.: 24.0 ccm N (18°, 741 mm). — 0.1003 g Sbst.: 23.85 ccm N (19°, 766 mm).

C₉H₁₅O₄N₅. Ber. C 42.0, H 5.9, N 27.2. Gef. C 42.5, H 7.2, N 27.2, 27.5.

Leicht löslich in Wasser, weniger in Essigester, Methyl- und Äthylalkohol, kaum in Äther. Diazo-methan wirkte nicht ein.

2. Aus 3-Methyl-5-methylamino-hydantoyl-methylamid und Methyl-isocyanat: Zur Durchführung dieser für den Konstitutions-Beweis wichtigen Synthese wurden 1 g Methylamino-Stoff und 2 g Methyl-isocyanat im Einschmelzröhrchen bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Nach 4 Tagen war die Flüssigkeit verschwunden. Der Rohrinhalt wurde mit Äther auf ein Filter gespült und gewaschen. Ausbeute 1.1 g. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol, Schmp. 220° (k. Th.) unter Aufschäumen.

3. Aus Iso-apokaffein und *symm.* Dimethyl-harnstoff: Am bequemsten und in vortrefflicher Ausbeute erhält man den Stoff auf folgendem Wege: Ein Gemisch von 1 g Iso-apokaffein und 0.5 g Dimethyl-harnstoff wurde im Paraffinbade langsam steigend erhitzt. Bei 130° schmolz die Masse unter CO_2 -Abgabe zusammen, bei 150° setzte eine neue Gasentwicklung ein. Die Flüssigkeit wurde immer dicker und erstarrte schließlich plötzlich. Durch Umkrystallisieren aus 3 ccm Wasser wurden 0.65 g eines ziemlich reinen Präparates (Zers.-Pkt. 217°) erhalten, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol völlig gereinigt wurde. Schmp. 220° (k. Th.) unter Aufschäumen. Die zweite der obigen N-Bestimmungen rührt von einem solchen Präparat her.

Versuche, durch Abspaltung von CO.NH.CH_3 zum viel gesuchten 3.6.8-Trimethyl-allantoin zu gelangen, waren bislang ergebnislos.

3.6-Dimethyl-8-phenyl-allantoin-5-carbonsäure-methylamid.

1 g 3-Methyl-5-methylamino-hydantoyl-methylamid wurde genau, wie eben unter 2 beschrieben ist, mit 2 g Phenyl-isocyanat umgesetzt. Waschen mit entwässertem Äther. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol 1.5 g Rohprodukt vom Zers.-Pkt. 193° . Das Filtrat enthielt etwas Diphenyl-harnstoff. Umkrystallisieren des Rohproduktes aus entwässertem Alkohol lieferte ein reines Präparat vom Schmp. 200° (k. Th.) unter Aufschäumen. Lange Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche.

0.1017 g Sbst.: 19.65 ccm N (18° , 750 mm). — $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_5$. Ber. N 22.0. Gef. N 21.9.

Löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Essigester, kaum in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther.

1.3.7-Trimethyl-*spiro*-dihydantoin.

0.5 g 3.6.8-Trimethyl-allantoin-5-carbonsäure-methylamid wurden 3-mal mit je 4 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht. Die hinterbleibende Schmiere wurde beim Verreiben mit 2 ccm Wasser krystallin. Nach Abpressen auf Ton 0.3 g. Umkrystallisiert wurde aus entwässertem Alkohol. Sechseckige Blättchen oder öfter flächenreiche Krystalle. Schmp. 183° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ein Gemisch mit dem isomeren 1.3.9-Trimethyl-*spiro*-dihydantoin (Schmp. 186°) schmolz um 30° tiefer.

0.1044 g Sbst.: 0.1629 g CO_2 , 0.0432 g H_2O . — 0.0914 g Sbst.: 20.5 ccm N (19° , 740.5 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 42.5, H 4.5, N 24.8. Gef. C 42.6, H 4.6, N 25.0.

Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Eisessig, etwas weniger in Äthylalkohol, Essigester, Chloroform, kaum in Äther, Benzol, Petroläther. Beweisend für die Konstitution ist, daß der Stoff sich durch Diazo-methan quantitativ zum charakteristischen Tetramethyl-*spiro*-dihydantoin

methylieren läßt. Der gleiche Ringschluß zum *spiro*-Dihydantoin erfolgte, als das Trimethyl-allantoin-carbonsäure-methylamid bei 220—225° verschmolzen wurde. Reichlich entwich Methylamin. Der bräunliche Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Diese Umsetzungen haben ein besonderes Interesse. Sie beweisen, daß im Trimethyl-allantoin-carbonsäure-methylamid die offene Harnstoffkette der üblichen Allantoin-Formel vorhanden sein muß; eine Oxy-acetylen-diurein-carbonsäure-methylamid-Formel erscheint ausgeschlossen.

3.7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin.

Ein Gemisch von 1 g Iso-apokaffein und 0.3 g Harnstoff wurde im Paraffinbade bei 130° geschmolzen. Die Temperatur wurde langsam auf 160—170° gesteigert und darauf 45 Min. gehalten. Zunächst entwich Kohlendioxyd, später Ammoniak. Die Masse wurde schließlich blasig fest. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus etwa 5 ccm Wasser wurde 0.6 g 3.7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin gewonnen. Schmp. 298° (k. Th.). Ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparat.

0.0999 g Sbst.: 23.5 ccm N (18°, 743 mm). — $C_8H_{10}O_4N_4$. Ber. N 26.4. Gef. N 26.4.

Mit Diazo-methan wurde aus 0.1 g ebensoviel Tetramethyl-*spiro*-dihydantoin erhalten.

Der neue Weg scheint zur Gewinnung von 3.7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin geeignet; er ist bequemer als die Methylierung vom Disilbersalz des *spiro*-Dihydantoin mit Methyljodid⁶⁾.

Breslau, Chem. Institut d. Universität.

155. J. Herzenberg und E. v. Winterfeld: Über die Ketone des Braunkohlen-Teeröles.

(Untersuchungen über den Braunkohlen-Teer, III. Mitteil.)¹⁾

[Aus d. Institut d. Gesellschaft für Braunkohlen- u. Mineralöl-Forschung an d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1931.)

Unter den sauerstoff-haltigen Verbindungen des Braunkohlen-Teeres sind die Ketone bisher nur wenig untersucht worden, obwohl ihre Menge in den niedrigsiedenden Anteilen desselben, den Gas-Benzinen, nicht unbedeutend ist, allerdings durch die bekannten Methoden der Isolierung nur zum Teil erfaßt werden kann. Diese Ketone werden, ihrer genetischen Entstehung zufolge, gewisse Ähnlichkeiten mit denen des Holzgeist-Öles, des Torf- und des Steinkohlen-Urteeres aufweisen, doch sind Rückschlüsse auf die Konstitution nicht ohne weiteres möglich, da die Ursprungs-Materialien der pyrogenen Zersetzung verschieden geartet sind. Denn während bei der Holz-Verkohlung sämtliche Bestandteile des Holzes (also auch Cellulose, Hemi-cellulosen und die Inkrustations-substanzen) an der Teer-Bildung beteiligt sind, kommen bei der Braunkohle nur die Wachse und Harze als Teer-Bildner in Frage, während die chemische Natur der bituminösen Anteile der Steinkohle noch völlig unerforscht ist.

⁶⁾ H. Biltz, M. Heyn, M. Bergius, A. 413, 82 [1916].

¹⁾ 1. Mitteil.: B. 58, 2249 [1925], 2. Mitteil.: B. 60, 889 [1927].