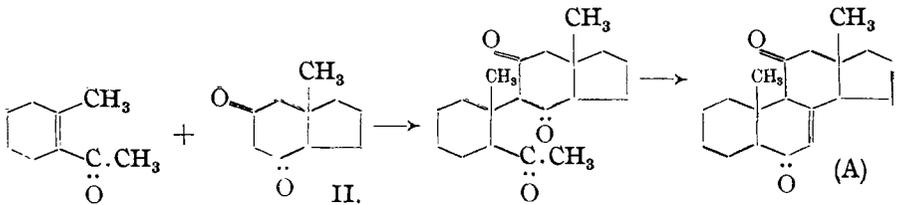


381. Chang-Kong Chuang, Chi-Ming Ma und Yu-Lin Tien: Über 8-Methyl-hydrindan-Derivate und die *cis*- und *trans*-2-Methyl-1-carboxy-cyclopentan-essigsäure-(2).

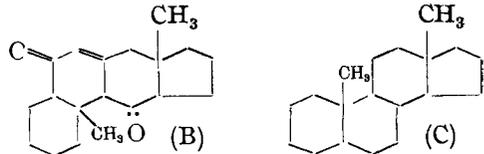
[Aus d. National Research Institute of Chemistry d. Academia Sinica, Shanghai, China.]
(Eingegangen am 31. August 1935.)

Hydrindan-Derivate, die eine angulare Methylgruppe enthalten, sind von besonderem Interesse in Bezug auf die Struktur der Gallensäure und der Steringruppe, sowie die Stereochemie mit einander verschmolzener Kohlenstoff-Ringe. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben wir die Synthese einiger 8-Methyl-hydrindan-Derivate und ähnlicher Verbindungen, um als Endziel die Synthese des verwandten Stamm-Kohlenwasserstoffs der Sterin- und der Gallensäure-Gruppe (C) zu bewirken.

Wir nahmen an, daß beim Gelingen der Synthese des 2,4-Dioxo-8-methyl-hydrindans (II) hiernach durch Addition von 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) nach Michael und darauffolgenden Ringschluß eine Verbindung (A) mit dem erforderlichen Ringsystem zu erhalten sein müßte:

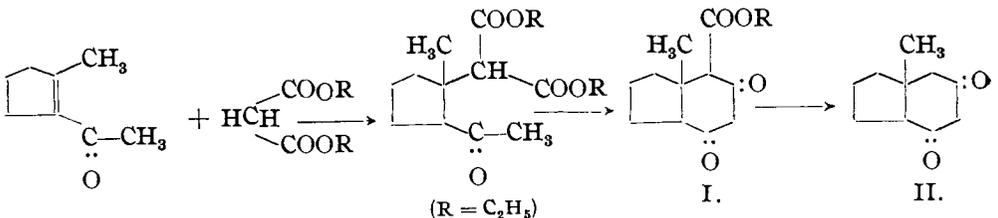


Reduktion der beiden Carbo-nylgruppen nach Clemmensen und darauffolgende katalytische Hydrierung der Doppelbindung müßte den gesuchten Kohlenwasserstoff (C) liefern. Es sind Versuche im Gange, das in dieser Arbeit beschriebene 2,4-

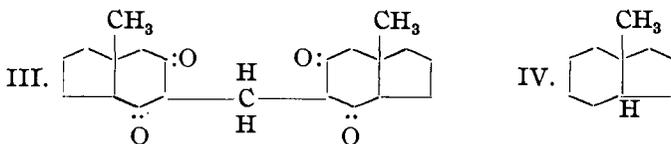


Dioxo-8-methyl-hydrindan (II) mit 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) zu kondensieren, doch möchten wir diesen Teil der Arbeit für eine spätere Veröffentlichung zurückstellen.

1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten-(1) kondensierte sich glatt mit Malonester in Gegenwart von Natriumäthylat zu 2,4-Dioxo-8-methyl-hydrindan-carbonsäure-äthylester-(1), der bei der Hydrolyse das Diketon (II) vom Schmp. 90—92° ergab:

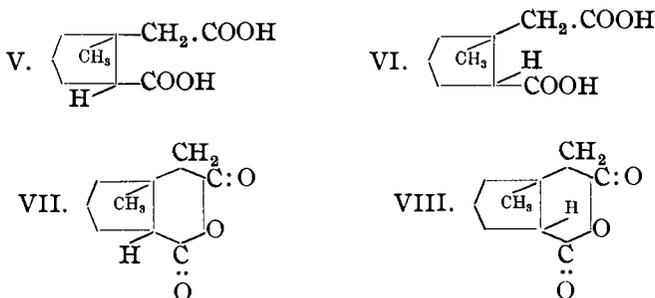


Diese Verbindung verhielt sich in jeder Beziehung analog dem Dihydroresorcin und anderen bekannten Verbindungen der Reihe. Sie war eine starke Säure, leicht löslich in Alkalien und Natriumcarbonat und gab mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Die β -Diketon-Struktur wurde ferner durch die Bildung eines Dioxims und eines charakteristischen Kondensationsproduktes (III) mit Formaldehyd festgestellt. Durch Reduktion nach Clemmensen wurde 8-Methyl-hydrindan (IV) gewonnen.



Wir versuchten, durch Dehydrierung von 8-Methyl-hydrindan mit Selen bei 300° Naphthalin zu erhalten, in der Hoffnung, dadurch einen direkten Beweis für die prinzipielle Möglichkeit der Ring-Erweiterung von einem 5- zu einem 6-Ring unter Eintritt der angularen Methylgruppe zu erbringen, was bei der Bildung von Chrysen aus Cholesterin angenommen wird. Diese Umwandlung ist nicht gelungen; das Mißlingen hatte seinen Grund wahrscheinlich in dem verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs, so daß eine genügend hohe Temperatur bei der Dehydrierung nicht erreicht werden konnte. Im Hinblick auf die neueren Beobachtungen von Ruzicka und Peyer¹⁾, daß 1- oder 2-Methyl-hydrinden durch Selen bei 450° glatt in Naphthalin umgewandelt wurden, während der Kohlenwasserstoff bei 350° oder 400° unverändert blieb, sollen weitere Versuche gemacht werden, 8-Methyl-hydrindan durch Dehydrierung mit Selen im Einschlußrohr bei 450° in Naphthalin umzuwandeln.

Das Diketon (II) wurde durch alkalisches Hypobromit glatt oxydiert unter Bildung von Bromoform und *cis*-2-Methyl-1-carboxy-cyclopentan-essigsäure-(2) (V) vom Schmp. 165—166°. Die Oxydation mit heißer konz. Salpetersäure oder mit alkalischer Permanganat-Lösung ergab ein Öl, aus dem noch eine geringe Menge derselben Säure isoliert wurde.



Die *cis*-Konfiguration dieser Säure war, in Analogie mit anderen bekannten Säuren, die eine direkt mit dem Ring verknüpfte Carboxylgruppe enthalten, auf ihrer Unbeständigkeit gegen Salzsäure begründet.

¹⁾ Helv. chim. Acta 18, 676—684 [1935].

Beim Behandeln der *cis*-Säure (V) mit Salzsäure bei 180° wurde eine isomere Säure vom Schmp. 101—102° (VI) erhalten. Letzterer Säure wurde demgemäß die *trans*-Konfiguration zugeschrieben. Die beiden Säuren lieferten zwei Dianilide. Die *cis*-Säure (V) ergab glatt ein *cis*-Anhydrid (VII) vom Schmp. 93—94°, aus dem durch Hydrolyse die Ausgangs-Substanz wiedergewonnen wurde. Das entsprechende *trans*-Anhydrid wurde nicht erhalten; beim Behandeln der *trans*-Säure mit Essigsäure-anhydrid in derselben Weise wie die *cis*-Säure (V) wurde anstatt des *trans*-Anhydrids (VIII) das *cis*-Anhydrid (VII) gewonnen. Das *cis*-Anhydrid erwies sich als sehr beständig; längeres Erhitzen dieses Anhydrids auf 240°, unter welchen Bedingungen die Anhydride der *cis*- und *trans*-Hexahydro-homophthalsäure, sowie die Anhydride der *cis*- und *trans*-1-Carboxy-cyclopentan-essigsäure-(2) in ein Gleichgewichts-Anhydrid²⁾ übergingen, bewirkte keine Veränderung in seiner Konfiguration.

Die Konfiguration des Diketons (II), bei dem gegenseitige Umlagerung der beiden Formen möglich wäre, ist noch nicht endgültig bewiesen; aber im Hinblick auf die Tatsache, daß bei der Oxydation des Diketons (II) auf drei verschiedenen Wegen immer die *cis*-Säure erhalten wird, ist es sehr wahrscheinlich, daß das Diketon (II) in der *cis*-Konfiguration vorliegt. Dasselbe gilt für die Konfiguration des Diketon-esters (I) und des 8-Methyl-hydrindans (IV). Die große Beständigkeit des *cis*-Anhydrids der 2-Methyl-1-carboxy-cyclopentan-essigsäure-(2) (VII) und die obige Folgerung der *cis*-Konfiguration für die in dieser Abhandlung beschriebenen 8-Methyl-hydrindan-Derivate stimmen vollkommen überein mit der auf dem Tetraeder-Prinzip beruhenden Theorie der Ring-Spannung (Sachse-Mohrsche Theorie), die eine spannungsfreie *cis*- und eine *trans*-Anordnung mit merklicher Spannung für die bicyclischen Verbindungen verlangt, die einen mit dem Sechsring verknüpften Fünfring besitzen.

Nachtrag. Als die voranstehende Einleitung bereits geschrieben war, erschien eine Arbeit von Clemo und Dickenson³⁾ über „Die Einwirkung von Selen auf Verbindungen, die angulare Methylgruppen enthalten“, in der die Synthese von 8-Methyl-hydrindan und der Versuch zur Dehydrierung dieses Kohlenwasserstoffs beschrieben worden sind. Ihre Ergebnisse in diesen besonderen Punkten stimmen so weit mit den in der vorliegenden Arbeit angegebenen überein.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von 1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten-(1) mit Malonsäure-äthylester.

1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten-(1) wurde aus 1-Methyl-cyclopenten-(1) und Acetylchlorid in Gegenwart von Zinntetrachlorid nach Darzens⁴⁾ mit 57% Ausbeute erhalten. Das Reaktionsprodukt war ein farbloses Öl vom Sdp.₁₁ 71°; seine Identität mit dem nach der Methode von Perkin und Marshall⁵⁾ dargestellten wurde durch die Bildung eines Semicarbazons, Schmp. 221°, und eines Oxims, Schmp. 85° festgestellt.

²⁾ Windaus, Hückel u. Reverey, B. **56**, 91 [1923]; Cook u. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1934**, 956. ³⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 735.

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 707 [1910].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **57**, 242—245 [1890].

Die Kondensation des ungesättigten Ketons mit Malonester wurde wie folgt ausgeführt: 50 g 1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten-(1) wurden zu Natrium-malonester, aus 10.2 g (1.1 Atom) Natrium und 71 g (1.1 Mol.) Malonester in 165 ccm absol. Alkohol hinzugefügt, das Gemisch über Nacht bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen und dann 3 Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Entfernung der Hauptmenge des Alkohols wurde Wasser zugesetzt, die neutralen Verunreinigungen mit Äther entfernt, die alkalische Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert und das ausgefallene Öl mit Äther aufgenommen. Bei der Destillation wurde 2.4-Dioxo-8-methylhydrindan-carbonsäure-äthylester-(1) (I) als dickes, gelbliches Öl vom Sdp.₃ 160—170° erhalten. Ausbeute etwa 80%. Die Verbindung zeigte die bekannten Eigenschaften der β -Keton-ester; mit Ferrichlorid gab sie eine dunkelrote Färbung⁶⁾.

4.299, 4.405 mg Sbst.: 10.286, 10.608 mg CO₂, 3.021, 3.101 mg H₂O. — 0.1582, 0.2004 g Sbst.: verbraucht. in Alkohol 6.98, 8.94 ccm 0.1011-n. NaOH.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 65.51, H 7.62, Äquiv. (einbas.) 238.

Gef. „ 65.26, 65.69, „ 7.86, 7.88, „ „ 224, 222.

Mono-semicarbazon. 0.5 g Diketon-ester in Alkohol wurden mit einer Lösung von 0.5 g (2.2 Mol.) Semicarbazid-Hydrochlorid und 0.5 g Kaliumacetat in etwas Wasser behandelt und das Gemisch 2 Tage bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen. Das Semicarbazon schied sich aus Methanol in farblosen Krystallen ab, die bei 208—209° unt. Zers. schmolzen.

4.351, 3.888 mg Sbst.: 9.104, 8.142 mg CO₂, 2.913, 2.550 mg H₂O. — 3.471, 3.464 mg Sbst.: 0.419 ccm N (16°, 769.5 mm), 0.418 ccm N (16.5°, 769.5 mm).

C₁₄H₂₁O₄N₃. Ber. C 56.91, H 7.17, N 14.24.

Gef. „ 57.07, 57.11, „ 7.49, 7.34, „ 14.44, 14.40.

2.4-Dioxo-8-methyl-hydrindan (II).

73 g unreiner Diketon-ester (I) wurden 3 Std. mit 292 ccm 5-n. Salzsäure gekocht. Nach Entfernung der Mineralsäure unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in verd. Alkali gelöst, die neutralen Verunreinigungen mit Äther entfernt, die alkalische Lösung angesäuert und das Diketon mit Äther extrahiert. Bei der Destillation wurde 2.4-Dioxo-8-methylhydrindan (II) als schwach gelbes, dickes Öl (22.7 g = 45% Ausbeute), Sdp.₃ 145—148°, erhalten, das schwer erstarrte und sich dann aus einem Gemisch von Äther und Petroläther in farblosen Krystallen vom Schmp. 90—92° abschied. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als der Diketon-ester (I) durch 12-stdg. Kochen mit 20-proz. alkohol. Kali auf dem Wasserbade hydrolysiert und das Diketon in der üblichen Weise isoliert wurde.

4.051, 4.213 mg Sbst.: 10.737, 11.169 mg CO₂, 3.126, 3.220 mg H₂O. — 6.256, 5.987 mg Sbst. in Alkohol verbraucht. 2.63, 2.50 ccm 0.01418-n. NaOH.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.24, H 8.50, Äquiv. (einbas.) 166.1.

Gef. „ 72.29, 72.30, „ 8.63, 8.55, „ „ 168, 169.

Das Diketon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natronlauge, Natriumcarbonat und den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther. Seine alkohol. Lösung gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine rotbraune Färbung.

Dioxim des 2.4-Dioxo-8-methyl-hydrindans: Ein Gemisch von 0.5 g Diketon (II), 0.8 g (4 Mol.) Hydroxylamin-Hydrochlorid und

⁶⁾ Bei späteren Versuchen wurde festgestellt, daß die Kondensation auch in etwa 1 Stde. ausgeführt werden kann.

0.8 g wasser-freiem Kaliumacetat in verd. Alkohol wurde bei Zimmer-Temperatur eingedunstet und das Dioxim aus Methanol umgelöst. Farblose Nadeln, Schmp. 137—138°.

3.569, 4.304 mg Sbst.: 8.019, 9.629 mg CO₂, 2.696, 3.218 mg H₂O. — 4.397, 3.088 mg Sbst.: 0.536, 0.378 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₀H₁₆O₂N₂. Ber. C 61.18, H 8.22, N 14.28.
Gef. „ 61.28, 61.02, „ 8.45, 8.37, „ 14.17, 14.22.

Methylen-bis-2.4-dioxo-8-methyl-hydrindan (III): Eine alkohol. Lösung von 0.3 g des Diketons (II) wurde mit einem Überschuß von konz. Formaldehyd-Lösung behandelt. Das Kondensationsprodukt schied sich bald als farbloses Pulver vom Schmp. 123—124° aus und wurde aus 95-proz. Alkohol in farblosen Blättchen vom unveränderten Schmp. 123—124° erhalten. Es ist löslich in verd. Ätzalkalien, aber unlöslich in Soda.

3.694, 3.862 mg Sbst.: 9.937, 10.362 mg CO₂, 2.743, 2.806 mg H₂O.

C₂₁H₂₈O₄. Ber. C 73.21, H 8.20.
Gef. „ 73.36, 73.18, „ 8.31, 8.14.

8-Methyl-hydrindan (IV).

6.5 g des unreinen Diketons (II) wurden 10 Stdn. mit 50 g amalgamiertem Zink und 15 ccm konz. Salzsäure im Ölbad bei 170° unter Rückfluß erhitzt, wobei von Zeit zu Zeit Salzsäure-Gas hindurch geleitet wurde. Das Reduktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert, mit Alkali ausgewaschen, getrocknet und über metallischem Kalium destilliert. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff siedete unter 50 mm Druck bei 80—82° und ergab die für 8-Methyl-hydrindan erforderlichen analytischen Werte.

3.302, 2.987 mg Sbst.: 10.545, 9.551 mg CO₂, 3.940, 3.560 mg H₂O.

C₁₀H₁₈. Ber. C 86.87, H 13.13.
Gef. „ 87.10, 87.20, „ 13.32, 13.33.

Versuche zur Dehydrierung des 8-Methyl-hydrindans (IV): Der Kohlenwasserstoff (1 g) wurde 36 Stdn. mit Selen (1 g) auf 280—300° erhitzt. Extraktion des Produktes mit Äther lieferte ein Öl, das kein Pikrat gab und offenbar aus dem Ausgangs-Kohlenwasserstoff bestand.

Oxydation von 2.4-Dioxo-8-methyl-hydrindan (II) zu *cis*-2-Methyl-1-carboxy-cyclopentan-essigsäure-(2) (V).

a) Oxydation mit Hypobromit: 3 g des rohen Diketons wurden in 7.5 ccm eiskalter 10-proz. Natronlauge gelöst und dann allmählich 4.5 g Brom in 100 ccm der gleichen Lauge unter Eis-Kühlung zugesetzt. Nach 1-stdg. Aufbewahren bei 0° wurde der Überschuß an Brom mit Schwefeldioxyd zerstört und das neutrale Produkt mit Äther aufgenommen, aus dem Bromoform isoliert und identifiziert werden konnte. Die alkalische Lösung wurde nun angesäuert und die freie Säure mehrfach mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Äthers erstarrte sie allmählich; aus Eisessig oder Wasser wurde sie in farblosen Schuppen vom Schmp. 165—166° erhalten. Ausbeute 1.2 g.

b) Oxydation mit Salpetersäure: 3 g Diketon (II) wurden 3 Stdn. mit 15 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich in geringer Menge eine halbfeste Substanz aus, die auch in Eis nicht kristallisierte. Das Gemisch wurde dann mit Äther

ausgeschüttelt und die sauren Bestandteile mit verd. Alkali aufgenommen. Beim Ansäuern und Extrahieren der alkalischen Lösung mit Äther ergab sich ein Öl, das bald fest wurde. Nach dem Umlösen aus Benzol oder siedendem Wasser schmolz die Verbindung allein oder im Gemisch mit der unter a) erhaltenen *cis*-Säure bei 166°. Die Ausbeute war spärlich.

c) Oxydation mit alkalischem Permanganat: 1 g Diketon (II) wurde in 2.5 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und die Lösung zu 65 ccm 5-proz. Permanganat hinzugefügt. Nach 48 Stdn. wurde der Überschuß des Reagenses mit Schwefeldioxyd zerstört, die neutralen Verunreinigungen mit Äther entfernt, die alkalische Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die freie Säure mit Äther extrahiert. Beim Entfernen des Lösungsmittels ergab sich ein Öl, das auch nach längerem Aufbewahren in Eis nicht erstarrte. Es wurde in verd. Salzsäure gelöst und daraus eine geringe Menge *cis*-2-Methyl-1-carboxy-cyclopentan-essigsäure-(2) (V) isoliert.

Die Säure wurde nach diesen Verfahren in farblosen Schuppen, Schmp. 165—166°, erhalten. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, mäßig löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Wasser, sehr schwer löslich in Petroläther und kaltem Wasser.

4.452, 4.182 mg Sbst.: 9.499, 8.910 mg CO₂, 3.069, 2.831 mg H₂O. — 5.108, 5.151 mg Sbst. in Alkohol verbraucht. 5.54, 5.58 ccm 0.009923-n. NaOH.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.03, H 7.58, Äquiv. (zweibas.) 93.
Gef. „ 58.19, 58.11, „ 7.70, 7.57, „ „ 93, 93.

Silbersalz: Das über das Ammoniumsalz dargestellte Disilbersalz war ein farblores Pulver, unlöslich in Wasser.

3.642, 2.953 mg Sbst.: 1.974, 1.601 mg Ag.

Ag₂C₉H₁₂O₄. Ber. Ag 53.96. Gef. Ag 54.20, 54.22.

cis-Dianilid: Die reine *cis*-Säure (0.3 g) wurde durch Einwirkung von PCl₅ (0.85 g) in Äther (15 ccm) in das Säure-chlorid übergeführt, das dann mit einem Überschuß von Anilin behandelt wurde. Das Dianilid kristallisierte aus viel Alkohol in farblosen Nadeln, Schmp. 202—204°.

3.762, 4.298 mg Sbst.: 0.266 ccm N (21°, 761 mm), 0.303 ccm N (19°, 761 mm).

C₂₁H₂₄O₂N₂. Ber. N 8.33. Gef. N 8.22, 8.25.

cis-Anhydrid (VII): 2.5 g der *cis*-Säure wurden 40 Min. mit dem 10-fachen Volumen Essigsäure-anhydrid gekocht. Der Überschuß des Reagenses wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum-Exsiccator über Ätzkali aufbewahrt. Das *cis*-Anhydrid erstarrte allmählich und wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkristallisiert. Farblose, lange Nadeln, Schmp. 93—94°.

3.983, 3.787 mg Sbst.: 9.363, 8.874 mg CO₂, 2.549, 2.361 mg H₂O.

C₉H₁₂O₃. Ber. C 64.25, H 7.20.

Gef. „ 64.11, 63.91, „ 7.16, 6.98.

Das *cis*-Anhydrid ist sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer kaltem Petroläther. Bei der Behandlung mit siedendem Wasser oder verd. Säuren wurde es zur *cis*-2-Methyl-1-carboxy-cyclopentan-essigsäure-(2) hydrolysiert, die durch Schmp. und Mischprobe identifiziert wurde.

trans-2-Methyl-1-carboxy-cyclopentan-essigsäure-(2) (VI).

1 g der *cis*-Säure (Schmp. 165—166°) wurde im Einschlußrohr 6 Stdn. mit 9 ccm konz. Salzsäure auf 200° erhitzt. Das etwas verkohlte Produkt

wurde mit Wasser ausgewaschen und zur Trockne verdampft, dann in Äther gelöst und von der teerigen Substanz abfiltriert. Nachdem die ätherische Lösung zu einem kleinen Volumen eingengt und etwas Petroläther zugesetzt worden war, schied sich eine unreine Säure ab (Schmp. 98—126°), die nach der fraktionierten Krystallisation, erst aus Wasser und dann aus einem Gemisch von Äther und Petroläther, die reine *trans*-Säure (VI), Schmp. 101—102° lieferte. Ein Gemisch mit der *cis*-Säure schmolz bei 101—125°. Die *trans*-Säure krystallisiert aus verd. Salzsäure in Form von farblosen Nadeln und aus Wasser in farblosen Blättchen. Sie ist sowohl in Wasser, wie in Petroläther leichter löslich als die *cis*-Säure.

3.720, 3.969 mg Sbst.: 7.926, 8.462 mg CO₂, 2.471, 2.597 mg H₂O. — 4.389, 6.906 mg Sbst. in Wasser verbraucht. 3.34, 5.30 ccm 0.01418-*n*. NaOH.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.03, H 7.58, Äquiv. (zweibas.) 93.
Gef. „ 58.11, 58.15, „ 7.43, 7.32, „ „ 93, 92.

trans-Dianilid: Das nach demselben Verfahren wie das *cis*-Dianilid dargestellte *trans*-Dianilid krystallisierte aus verd. Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in farblosen, flachen Nadeln. Es schmolz für sich bei 156—157° und im Gemisch mit dem *cis*-Dianilid bei 160—176°.

5.134, 5.076 mg Sbst.: 0.369, 0.362 ccm N (17°, 761 mm).

C₂₁H₂₄O₂N₂. Ber. N 8.33. Gef. N 8.47, 8.41.

Versuche zur Darstellung des *trans*-Anhydrids (VIII): 0.3 g der reinen *trans*-Säure (Schmp. 101—102°) wurden mit 6 ccm Essigsäureanhydrid gekocht und das Produkt in derselben Weise isoliert wie das *cis*-Anhydrid. Es erwies sich jedoch als *cis*-Anhydrid, da es, sowohl für sich wie im Gemisch mit diesem, ebenfalls bei 93—94° schmolz und bei der Hydrolyse die *cis*-Säure (Schmp. 165—166°) lieferte.

Versuche zur Umwandlung des *cis*-Anhydrids in ein Gleichgewichts-Anhydrid: Es wurden einige Versuche ausgeführt, bei denen das reine *cis*-Anhydrid (VII) verschieden lange, von 10 Min. bis zu 1/2 Stde., auf 240° oder 300° erhitzt wurde. Das Produkt wurde mit warmem Wasser einige Zeit hydrolysiert und der Schmp. der wiedergewonnenen Säure bestimmt. In allen Fällen wurde nur reine *cis*-Säure gefunden.

Alle Mikroanalysen wurden von Hrn. Yao-Tseng Huang im hiesigen Institut ausgeführt.

Shanghai, 1. August 1935.