

### 230. Karl Freudenberg und Karl Soff: Über den Abbau der Stärke mit Acetylbromid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 15. April 1936.)

Die Frage nach der molekularen Struktur der Stärke entspricht der nach der Struktur der Cellulose: sind im Polysaccharid alle Glucose-Einheiten untereinander in derselben Weise verknüpft wie im zugehörigen Disaccharid, der Maltose, oder kommen neben der Maltose-Bindung noch andere, konfiguratив oder strukturchemisch von ihr abweichende in nennenswerter Menge vor?

Bis jetzt liegen folgende Beobachtungen vor, die über diese Frage Auskunft geben.

1) Die Drehung der methylierten Malto-triose setzt sich zusammen aus der Drehung der methylierten Maltose und eines methylierten Mittelstücks; die Drehung der methylierten Malto-tetraose entspricht dem Einbau eines weiteren Mittelstücks; die Drehung dieser Mittelstücke ist gleich der Drehung der Methylstärke. Die Additivität der Drehung vom Disaccharid aufwärts bis zum Polysaccharid kann nur mit konstitutionell und konfiguratив gleichen Bindungen im Polysaccharid erklärt werden<sup>1)</sup>.

2) Die Kinetik des Abbaus der Stärke, gemessen an der Drehung und der Zunahme der Aldehydgruppen, schließt sich der Kinetik der Hydrolyse der Cellulose an<sup>2)</sup>. Der Abbau der Cellulose kann nur mit der Annahme gleichartiger Bindungen im Polysaccharid erklärt werden. Diese Beweisführung ist bei der Cellulose erleichtert durch den Umstand, daß die Hydrolysenkonstante  $K_2$  der Biose und die Anfangsgeschwindigkeit  $K_n$  der Hydrolyse des Polysaccharids auffallend verschieden sind ( $K_2 : K_n = 3 : 1$ ). Bei der Stärke liegen die Verhältnisse nicht so günstig ( $K_2 : K_n = 1.4 : 1$ ). Der Unterschied vom Verlauf einer monomolekularen Reaktion (bei dem  $K_2 = K_n$  wäre) ist zwar deutlich, aber nicht groß genug, um zunächst eine andere Aussage zu erlauben als die, daß der Hergang dem bei der Cellulose entspricht

<sup>1)</sup> K. Freudenberg, K. Friedrich u. I. Bumann, A. **494**, 41 [1932]; K. Freudenberg, B. **66**, 193 [1933]; derselbe, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, S. 90.

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz u. G. Steinbrunn, B. **63**, 1510 [1930]; K. Freudenberg u. G. Blomqvist, B. **68**, 2070 [1935].

In einer Mitteilung über das Verhalten der Cellulose in Mineralsäure-Lösungen untersucht A. af Ekenstam (B. **69**, 553 [1936]) den Abbau in Phosphorsäure und Schwefelsäure an Hand der absinkenden Molekulargewichte, die er aus der Viscosität berechnet mit dem Vorbehalt, „daß für diese Formeln dieselben Einschränkungen gelten wie für die Staudingersche Formel“. Nimmt man die so errechneten „Molekulargewichte“ als richtig an, so bewegt sich der Abbau bei der Phosphorsäure innerhalb des ersten Prozents des gesamten Abbaus. Daraus wird es verständlich, daß innerhalb dieses Bereichs die Geschwindigkeit ungefähr konstant ist. Der Abbau in Schwefelsäure wird innerhalb der ersten 14% des gesamten Abbaus geprüft. Hier tritt in qualitativer Übereinstimmung mit unseren Versuchen (B. **68**, 2070 [1935]) bereits eine Zunahme der Geschwindigkeit mit vorschreitendem Abbau ein. Diese Zunahme ist sehr viel größer, als wir in diesem Bereiche finden.

Es ist richtig, daß wir, um den Gang der Geschwindigkeit auszudrücken, die vom Autor unter (8) (S. 554) angeführte Formel des monomolekularen Reaktionsverlaufs benutzt haben. Um Mißverständnissen vorzubeugen, muß aber hinzugefügt werden, daß zur Berechnung des Abbaus eine andere Formel dient, und zwar die von W. Kuhn (Ztschr. physikal. Chem. (A) **159**, 372 [1932]) aufgestellte Formel 6a.

und daher gleichfalls auf einheitliche Bindungen schließen läßt. Trotzdem ist dieser Beweis bündig, wenn folgende Überlegung hinzugezogen wird. Wäre im Polysaccharid eine zweite Bindung außer der Maltose-Verknüpfung in nennenswerter Menge vorhanden, so müßte diese Bindung schneller; ebenso schnell oder langsamer als die Maltose-Bindung gespalten werden. Der erste Fall ist ausgeschlossen, weil das Polysaccharid langsamer hydrolysiert wird als die Maltose; der zweite und dritte Fall ist unmöglich, weil alsdann in greifbarer Menge neben der Maltose ein zweites Disaccharid auftreten müßte<sup>3)</sup>.

Der dritte Beweis beruht bei der Cellulose auf der Ausbeute an Disaccharid während der Acetolyse<sup>4)</sup>. Er ist ermöglicht durch die ungewöhnliche Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit der Octaacetyl-cellobiose. Bei der Stärke steht als Abbauprodukt von ähnlichen, aber nicht ebenso günstigen Eigenschaften nur die Heptacetyl-maltose zur Verfügung; sie ist jedoch nur auf dem Umweg über die Aceto-halogen-maltosen zu erreichen. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Ausbeute an Heptacetyl-maltose.

1910 haben Emil Fischer und Hans Fischer festgestellt<sup>5)</sup>, daß Maltose unter der Einwirkung von Acetylbromid amorphe Aceto-brom-maltose (80 % d. Th.) liefert, und daß aus dieser durch feuchtes Silbercarbonat kristalline Heptacetyl-maltose gewonnen wird in einer Ausbeute von nahezu 30% d. Th., berechnet auf die angewendete Maltose. P. Karrer und Mitarbeiter<sup>6)</sup> haben diesen Versuch wiederholt und auf Stärke ausgedehnt. Sie erhielten aus Maltose und Stärke gleichviel Heptacetat, und zwar 22—27% der theoretischen Menge, berechnet auf Maltose oder Stärke. Später haben W. N. Haworth und E. G. V. Percival<sup>7)</sup> gezeigt, daß die 1.4-Bindungen der beim chemischen Abbau der Stärke entstehenden Maltose bereits in der Stärke als solche vorliegen und daß beide Glucosehälften schon in der Stärke pyranoid gebaut sind. Dieser Beweis ist nicht überflüssig, denn hierdurch ist der Verdacht zerstreut, daß die Biose erst während des Abbaus durch Umlagerung die Gestalt der von W. N. Haworth und S. Peat<sup>8)</sup> aufgeklärten Maltose annehme. Haworth und Percival isolieren 22.4% der theoretisch möglichen Menge an Maltose-Derivat. Ihre Aussage gilt für diesen Anteil der Stärke.

P. Karrer und seine Mitarbeiter haben nun aus der von ihnen gefundenen auffallenden Übereinstimmung zwischen Maltose und Stärke den Schluß gezogen, daß die Stärke beim Abbau ebenso wie die Maltose 100% Aceto-brom-maltose liefere, von der allerdings nur 80% in amorphem Zustand gefaßt werden; oder mit anderen Worten, daß alle Glucose-Einheiten in diesem amorphen Zwischenprodukt des Abbaus als Maltose-Derivat vorliegen. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der Auffassung von kontinuierlichen Maltose-Bindungen, denn eine gleichmäßige Kette kann niemals

<sup>3)</sup> Fußn. 1 u. 2, sowie: K. Freudenberg, Journ. Soc. chem. Ind. 50, 287 [1931]; K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. 65, 484 [1932]; K. Freudenberg u. K. Soff, B. 66, 19 [1933]; K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, S. 109.

<sup>4)</sup> K. Freudenberg, B. 54, 767 [1921]; K. Freudenberg u. K. Soff, B. 66, 19 [1933]. <sup>5)</sup> B. 43, 2521 [1910].

<sup>6)</sup> P. Karrer u. C. Nägeli, Helv. chim. Acta 4, 263 [1921]; dieselben u. O. Hurwitz u. A. Wälti, 4, 678 [1921]; P. Karrer, 6, 402 [1923]; derselbe, Polymere Kohlenhydrate, Leipzig 1925, S. 61. <sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 1931, 1342.

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London 128, 3094 [1926].

ausschließlich in Zweierstücke zerfallen<sup>9)</sup>. Dabei ist es einerlei, ob das Ergebnis Karrers im Sinne der damals von ihm vertretenen Hypothese ausgelegt wird, nach der kleine Einheiten — er nimmt Maltose-anhydrid an — durch Gitterkräfte zusammengehalten („polymerisiert“) werden, oder ob man im Sinne der Kettenformel annimmt, daß die vorgebildeten Maltose-Einheiten durch eine zweite, leicht spaltbare Bindungsart zusammengehalten werden.

Da Karrers Experiment zutrifft, ist zu folgern, daß entweder 1) die von uns vorgebrachten Gründe für die kontinuierlichen Ketten nicht stichhaltig sind, oder 2) daß Karrers Befund nur zufälliger Art ist und unter veränderten Bedingungen anders ausfällt, oder 3) daß seine Folgerungen zu weit gehen, insbesondere bezüglich der Identität und Einheitlichkeit des amorphen bromhaltigen Zwischenproduktes.

Bei früheren Gelegenheiten wurde bereits auf die Schwächen hingewiesen, die der dritten Möglichkeit anhaften<sup>8)</sup>. Hier kann gezeigt werden, daß auch die zweite Möglichkeit zutrifft, denn es wird gezeigt, daß bei einer erlaubten Abänderung des Versuchs Maltose und Stärke nach der Umsetzung mit Acetylbromid und Ersatz des Broms durch Hydroxyl sehr verschiedene Ausbeuten an Heptacetyl-maltose liefern.

P. Karrer und seine Mitarbeiter haben Acetylbromid unmittelbar auf Stärke und Maltose wirken lassen. Dabei werden die meisten Hydroxyle acetyliert und vorwiegend die der Halbacetal-Gruppe angehörigen durch Brom ersetzt. Wir haben zunächst unter schonenden Bedingungen acetyliert und die Acetylprodukte — Octacetyl-maltose, Triacetyl-stärke — mit Acetylbromid umgesetzt. Zum Vergleich wurde auch das Acetat des Maltose-anhydrids von P. Karrer und L. Kamienski<sup>10)</sup> (4- $\alpha$ -Glucosido-lävoglucosan) sowie Triacetyl-lävoglucosan einbezogen.

Als Reaktionsflüssigkeit diente eine Mischung von Acetanhydrid, Acetylbromid, Eisessig und Bromwasserstoff, wie sie entsteht, wenn in 100 g Acetanhydrid bei  $-15^{\circ}$  so viel Bromwasserstoff eingeleitet wird, daß die Mischung 220 g wiegt. 2 g des Acetats wurden in 4 ccm der Mischung bei  $20^{\circ}$  und  $0^{\circ}$  eingetragen und während des Versuchs auf der Anfangstemperatur gehalten. Zur Unterbrechung des Versuchs wurde die Mischung in 40 ccm Eiswasser gegossen, ausgewaschen, feucht in 20 ccm Äther gelöst, durch ein trocknes Filter gegossen und 12 Stdn. mit 0.5 g Silbercarbonat geschüttelt, wonach alles Brom gebunden war und das Heptacetat ausgeschieden war. Dieses wurde mitsamt dem Bromsilber abfiltriert und durch 3-maliges Auskochen in Chloroform gelöst. Nach Verjagen des Chloroforms wurde das Heptacetat aus Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlaugen wurden aufgearbeitet. Die so gewonnene Heptacetyl-maltose schmolz zwischen  $178$  und  $180^{\circ}$ , während sie in völlig reinem Zustande bei  $182^{\circ}$  schmilzt.

Triacetyl-stärke<sup>11)</sup>, bei  $20^{\circ}$  über Kali und Phosphorpentoxyd getrocknet, ergab bei  $20^{\circ}$

nach $2\frac{1}{2}$ Stdn.	0.325 g = 15 %	Heptacetat
3 „	0.460 g = 21 %	„
$3\frac{1}{2}$ „	0.365 g = 17 %	„

<sup>9)</sup> K. Freudenberg, B. 54, 767 [1921] u. spätere Arbeiten, vor allem K. Freudenberg u. K. Soff, B. 66, 19 [1933].

<sup>10)</sup> Helv. chim. Acta 15, 739 [1932].

<sup>11)</sup> H. Friese u. F. A. Smith, B. 61, 1979 [1928].

Bei 0° wurde ebenfalls eine höchste Ausbeute von 22% erreicht, und zwar nach 23 Stdn.

Octacetyl-maltose gab bei 20° sowie bei 0° eine höchste Ausbeute nach 3 Stdn. von 56—57%. Dasselbe Ergebnis (58%) wurde bei 0° in der gleichen Zeit mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig erzielt.

Mit Acetylbromid, dem wenig Eisessig zugesetzt war, wurden aus Octacetyl-maltose unter verschiedenen Bedingungen höchstens 29% Heptacetat erhalten, meistens sehr viel weniger.

Hexacetyl-maltose-anhydrid gibt mit Acetanhydrid-Bromwasserstoff:

bei 20°	3 Stdn.	0.42 g	= 38%	Heptacetyl-maltose
	4 „	0.47 g	= 42%	„
	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> „	0.38 g	= 34%	„
bei 0°	23 „	0.413 g	= 38%	„
	24 „	0.510 g	= 46%	„
	26 „	0.479 g	= 43%	„

Triacetyl-lävoglucosan gab mit Acetanhydrid-Bromwasserstoff Aceto-brom-glucose, die bereits beim Ausfällen mit Wasser rein anfiel. Bei 20° wurde die beste Ausbeute (83% d. Th.) nach 3 Stdn., bei 0° nach 28 Stdn. erreicht.

Die Versuche sagen folgendes aus. Aus reiner, krystalliner Aceto-chlor-maltose hat E. Fischer mit feuchtem Silberoxyd, also unter gleichen Bedingungen, gegen 60% d. Th. an Heptacetyl-maltose erhalten. Da Octacetyl-maltose über das amorphe Bromid bei unseren Versuchen dieselbe Menge Heptacetat geliefert hat, kann ausgesagt werden, daß dieses Bromid bei unseren Versuchen rein und in nahezu theoretischer Menge entstanden ist. Wenn also 6 Mole Heptacetat gebildet werden, so darf angenommen werden, daß 10 Mole reiner Aceto-brom-maltose vorgelegen haben. Aus Maltose-anhydrid sind 77% Aceto-brom-maltose gebildet worden; der Unterschied zwischen Maltose und ihrem Anhydrid verursacht demnach schon eine merkliche Abnahme der Ausbeute. Sie entspricht ungefähr der Ausbeute an Aceto-brom-glucose aus Lävoglucosan. Sehr groß ist aber der Unterschied im Verhalten der Stärke, verglichen mit Maltose und ihrem Anhydrid. Aus Stärke sind neben andern Bromprodukten nur 37% reine Aceto-brom-maltose entstanden, denn sie ergaben 22% Heptacetat. Von einer Übereinstimmung zwischen Maltose und Stärke kann hier nicht die Rede sein; die von P. Karrer gefundene beruht auf dem Umstande, daß unter den von ihm gewählten Bedingungen Maltose eine schlechte Ausbeute an reinem Bromid liefert.

Somit entfällt der von P. Karrer vorgebrachte Einwand gegen die kontinuierliche Verknüpfung der Glucose in der Stärke. Im Gegenteil, die von ihm und von uns gefundene Ausbeute an reiner Aceto-brom-maltose paßt genau in die Vorstellungen vom Abbau kontinuierlicher Ketten und wird nunmehr zu einem Beweismittel zu ihren Gunsten.

An der Cellulose<sup>12)</sup> ist heute erwiesen, daß die Hydrolyse rechnerisch sehr genau erfaßt werden kann mit Hilfe der Näherungsannahme, daß der

<sup>12)</sup> Fußn. 2; für Polypeptide s. W. Kuhn, C. C. Molster u. K. Freudenberg, B. 65, 1179 [1932].

Abbau der intakten Kette sowie aller zwischendurch entstehender Spaltstücke derart verläuft, daß die Geschwindigkeit der Lösung des einen Endstückes sehr ähnlich der Konstante des Zweierstückes ist, während alle übrigen Bindungen mit einer Geschwindigkeit gespalten werden, die nahezu übereinstimmt mit der Anfangsgeschwindigkeit der Spaltung des Polysaccharids. Wenn die Anfangsgeschwindigkeit der Polysaccharid-Spaltung gleich der Konstanten der Disaccharid-Spaltung ist, so treten im homogenen System, um das es sich hier handelt, maximal 33% Biose auf. Wenn die Geschwindigkeit der Disaccharid-Bindung geringer ist als die Anfangsgeschwindigkeit der Polysaccharid-Spaltung, so steigt die maximale Ausbeute an Disaccharid. Im extremen Falle, wenn das einmal gebildete Disaccharid oder sein Derivat vom Reaktionsmittel praktisch unangreifbar wäre, könnte die maximale Ausbeute gegen 70% steigen<sup>4)</sup>. Dieser extreme Fall liegt hier jedoch nicht vor.

Unsere Versuche sowie, nach berichtiger Auslegung, die P. Karrers ergeben, daß maximal 37—45% Biose-Derivat in Gestalt von Aceto-brom-maltose gebildet werden. Bei Annahme homogener Verkettung bedeuten diese Zahlen, daß die Glucosid-Bindung in der Aceto-brom-maltose gegen das acetylierende und bromierende Agens beständiger ist als die Glucosid-Bindungen in der Acetyl-stärke. Gerade diese Aussage haben P. Karrer und C. Nägeli selbst auf Grund eigener Beobachtungen gemacht.

Man könnte einwenden, daß unsere Versuche über die Hydrolyse in 50-proz. Schwefelsäure das umgekehrte Verhältnis der Spaltungsgeschwindigkeiten ergeben haben, denn die Anfangsgeschwindigkeit bei der Hydrolyse der Stärke ist kleiner als die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Maltose. Aber dieselbe Umkehrung im Verhältnis der Geschwindigkeiten ist bereits bei der Cellulose festgestellt: In Schwefelsäure wird die Bindung im großen Verbands langsamer hydrolysiert als in der Cellobiose<sup>13)</sup>. Bei der Acetolyse in Acetanhydrid-Schwefelsäure ist das Verhältnis umgekehrt. Dieselbe Umkehrung des Verhältnisses der Konstanten zeigt sich bei Stärke und Maltose zwischen der Einwirkung wäßriger Schwefelsäure (Hydrolyse) einerseits, und der Einwirkung von Acetanhydrid-Bromwasserstoff andererseits. Also auch hierin besteht Übereinstimmung zwischen Cellulose und Stärke.

Die Ausbeute an Maltose beim fermentativen Abbau der Stärke wird hier nicht erörtert; es ist durchaus denkbar, daß ein Ferment wahlweise jeweils die zweite Bindung angreift und z. B. eine Kette derart abbaut, daß von einem Ende her jeweils ein Zweierstück abgelöst wird; hierbei würden

<sup>13)</sup> Dieser Umstand scheint E. Heuser in seinem schönen Referat über die Natur der Cellulose (Paper Trade Journ. 51, Nr. 21, S. 39; Nr. 22, S. 35; Nr. 23, S. 39, und zwar Nr. 21, S. 45) zu dem irrthümlichen Schlusse verleitet zu haben, daß die Kinetik kein sicherer Beweis für die Gleichheit der Bindungen in Cellulose und Cellobiose sei. Im Gegenteil, die Kinetik lehrt eindeutig und zwingend, daß die Bindungen konstitutions- und konfigurationschemisch gleich sind. In energetischer Hinsicht brauchen sie trotzdem nicht gleich zu sein und sind es tatsächlich nicht (aus sterischen und thermodynamischen Gründen); vergl. die Diskussion in Trans. Faraday Soc. 1935/36, S. 76; W. Kuhn, Ztschr. Elektrochem. 80, 610 [1933].

Zusatz bei der Korrektur: Hr. Heuser teilt brieflich mit, daß ein Druckfehler vorliege und er mit uns übereinstimme. Der betr. Satz muß heißen: "Yet, a decision could be made as to whether the linkings are equal or whether different linkings alternate."

100% Biose entstehen. Auch daß hierbei sowohl  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Maltose entstehen können<sup>14)</sup>, ist bei Fermentreaktionen nicht befremdend und ist kein Beweis gegen einheitliche  $\alpha$ -Bindungen in der Stärkeketten<sup>15)</sup>. In der voranstehenden Arbeit ist ein Fall Waldenscher Umkehrung bei der Acetolyse der Maltose geschildert.

Für das Kernproblem der Polysaccharid-Chemie — ob einheitliche oder alternierende Bindungen vorliegen — gibt es heute 3 Kriterien<sup>16)</sup>, die an dem Punkte einsetzen, an dem der selbstverständlich notwendige konstitutionschemische Unterbau infolge der Eigenart des Problems versagen muß: ein polarimetrisch, ein reaktions-kinetisch und ein reaktions-statisch zu behandelndes Kriterium. Bei der Cellulose sind alle 3 Wege begangen, bei der Stärke ist außer den beiden ersten Prüfungen nunmehr auch die dritte durchgeführt worden. Das Ergebnis ist, daß auch die Reaktions-Statik beweist, daß die Stärke einheitlich oder ganz überwiegend<sup>17)</sup> durch  $\alpha$ -Bindungen aufgebaut ist, so wie die Cellulose durch  $\beta$ -Bindungen. Allerdings besteht in der Kettenlänge (Haworth) und dem Abschluß ein Unterschied zwischen den beiden Polysacchariden.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei nochmals hervorgehoben, daß Karrers Versuche zu Recht bestehen, daß aber die Erweiterung dieser Versuche zu einer anderen Deutung geführt hat.

Gänzlich widerlegt ist die mehrfach, zuletzt von R. Sutro<sup>18)</sup> ausgesprochene Ansicht, daß in der Stärke Gluco-pyranosen mit -furanosen sowie 1.5- mit 1.4-Bindungen abwechseln. Ein solches Polysaccharid müßte bei der Hydrolyse vorzugsweise am C<sub>1</sub>-Atom der Furanose aufgespalten werden und vorwiegend 5-Glucosido-glucose, aber fast keine Maltose liefern. Die Angabe von Sutro, daß bei der Acetolyse der Stärke 48% Octacetyl-maltose entstehen, paßt zu unseren obigen Befunden und Vorstellungen. Da Sutro jedoch nicht die experimentellen Einzelheiten mitteilt, kann nicht beurteilt werden, ob sich die angegebene Ausbeute auf reines Octacetat bezieht. Auch die Annahme wechselnder  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bindungen ist widerlegt<sup>15)</sup>.

<sup>14)</sup> R. Kuhn, A. 448, 1 [1925]; E. Ohlsson, Ztschr. physiol. Chem. 189, 17 [1930].

<sup>15)</sup> B. 68, 1530 [1930]; Kritik gegenüber der Auffassung von G. A. van Klinkenberg (Ztschr. physiol. Chem. 212, 173 [1932]) bei K. Freudenberg u. K. Soff; B. 66, 26 [1933].

<sup>16)</sup> K. Freudenberg u. G. Blomqvist, B. 68, 2070 [1935].

<sup>17)</sup> Ob nach schätzungsweise 30 oder mehr Maltose-Bindungen auch einmal eine andere vorkommt, läßt sich nicht ausschließen. Unsere Versuche sprechen daher weder für noch gegen eine soeben von H. Staudinger u. H. Eilers (B. 69, 819 [1936]) geäußerte Vermutung, daß nach durchschnittlich 25 oder mehr Maltose-Bindungen die Kette verzweigt ist. (Vergl. folgende Abhandlung, Fußn. 8 u. 9.) Für Verzweigung haben sich auch E. Waldschmidt-Leitz und K. Mayer ausgesprochen.

<sup>18)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 195, 1079, 1182 [1932]; J. C. Irvine, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48, 813 [1929].