

Bei der dritten Destillation bei 11 Torr ging die Verbindung bei 75—87° über und enthielt nur mehr 19.8% Acetaldehyd. Die tiefer werdenden Siedepunkte sind auf die Bildung von Aldol zurückzuführen. Bei der Destillation von größeren Mengen des Aldoxans bei 11 Torr oder besser bei etwas schlechterem Druck wird der größte Teil des Acetaldehyds abgespalten und es wird ein Aldol-Aldoxan-Gemisch erhalten, wie es voraussichtlich bei den meisten Aldolen der chemischen Literatur vorlag.

Auch durch bloßes Stehenlassen bei Zimmertemperatur verliert das Aldoxan ständig Acetaldehyd.

2.47 g Aldoxan wurden in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben in einem nicht evakuierten Blaugelexsiccator 5 Tage stehen gelassen. Der Acetaldehydgehalt war von 32.4% auf 29.8% gesunken. Nach weiteren 7 Tagen wurden 26.0% Acetaldehyd bestimmt. Dementsprechend hat ein älteres Aldoxanpräparat einen starken Geruch nach Acetaldehyd.

Die Acetaldehyd-Bestimmung nach 5-tägigem Stehenlassen des Aldoxans ergab:

0.0329 g Sbst.: 0.0399 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.
 $C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 29.8.

Nach 12 Tagen wurde das folgende Analysenergebnis erzielt:

0.0324 g Sbst.: 0.0342 g Acetaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.
 $C_4H_8O_2 \cdot C_2H_4O$. Ber. C_2H_4O 33.3. Gef. C_2H_4O 26.0.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G. danken wir für die Überlassung von Acetaldehyd und von Aldol, die uns durch die Vermittlung des Herrn Direktor Dr. Otto Bayer, Werk Leverkusen zur Verfügung gestellt wurden.

7. Karl Dimroth und Erich Stockstrom: Photochemische Reaktionen organischer Verbindungen, I. Mitteil.: Die Konstitution des Toxisterins, des ersten Bestrahlungsproduktes der antirachitischen Vitamine.

Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.
 (Eingegangen am 21. Oktober 1942.)

Die antirachitischen Vitamine, die durch einen höchst merkwürdigen und komplizierten Bestrahlungsvorgang aus den Provitaminen, wie etwa dem Ergosterin oder dem 7-Dehydro-cholesterin entstehen, werden durch Weiterbestrahlung mit ultraviolettem Licht wieder zerstört. Dabei entstehen mindestens 3 neue Stoffe: Toxisterin, Suprasterin I und Suprasterin II. Ihre genetischen Beziehungen sind noch nicht geklärt; es ist aber wahrscheinlich, daß die Suprasterine nicht direkt aus dem Vitamin, sondern auf dem Umweg über das Toxisterin oder einen toxisterinähnlichen Stoff entstehen.

Während die chemischen Veränderungen, die das Ergosterin bei der Ultraviolettbestrahlung bis zum Vitamin D_2 erleidet, durch A. Windaus und seine Schüler restlos aufgeklärt werden konnten¹⁾, ist über den weiteren Verlauf der Photoreaktionen des Vitamins D_2 nur sehr wenig bekannt. Das Toxisterin selbst ist noch nicht in reiner, kristallisierter Form erhalten

¹⁾ A. Windaus, Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss., physik-math. Kl. 1937, XII.

worden; man hat es nur durch seine hohe Absorption bei 248 m μ charakterisieren können. Laquer und Linsert²⁾ haben dann an sehr weitgehend angereicherten Toxisterinpräparaten feststellen können, daß sie bei geringer antirachitischer Wirksamkeit verhältnismäßig stark toxisch sind. Während das Verhältnis der antirachitischen Wirksamkeit (an der Ratte) zur Giftigkeit (an der Maus) beim Vitamin D₂ etwa 1:3000 beträgt, errechnet sich für das dort geprüfte Präparat ein Verhältnis von 1:10 bis 1:50. Es ist aber noch nicht erwiesen, ob die geringe antirachitische Wirksamkeit nicht einer noch vorhandenen kleinen Verunreinigung an Vitamin D₂ zuzuschreiben ist.

Die Suprasterine, die Endprodukte der Bestrahlungsreihe, absorbieren nicht mehr über 230 m μ . Sie besitzen daher auch keine konjugierten Doppelbindungen mehr. Über die Zahl und die Anordnung der Doppelbindungen, ja über das Ringskelett selbst, herrscht aber noch keine Klarheit³⁾. Physiologisch sind diese Verbindungen unwirksam.

Wenn wir uns jetzt die Aufgabe gestellt haben, die Bestrahlungsvorgänge der D-Vitamine erneut zu untersuchen, so hat dies in der Hauptsache folgende Gründe:

1) Durch unsere synthetischen Versuche auf dem Gebiet der antirachitischen Vitamine haben wir in der letzten Zeit Modellkörper in die Hand bekommen, die, frei von jeglichem unnötigen Ballast, nur noch das reaktionsfähige, absorbierende System der 3 konjugierten, semicyclischen Doppelbindungen enthalten. Es ist zu erwarten, daß es mit diesen einfachen Modellen leichter als bei den kompliziert gebauten antirachitischen Vitaminen selbst sein würde, die bei der Bestrahlung auftretenden strukturellen Veränderungen aufzuklären.

2) Die Frage, welche photochemischen Umwandlungen überhaupt eine organische Verbindung durch ultraviolettes Licht erfahren kann, ist sicherlich auch von allgemeinerem Interesse und daher einer eingehenden Untersuchung wert. Man weiß über solche Vorgänge bis jetzt nur sehr wenig⁴⁾. Wir glauben aber, daß man durch eine systematische Erforschung solcher Reaktionen an einfachen aliphatischen oder hydroaromatischen Verbindungen auch methodisch Erkenntnisse wird gewinnen können; denn die Lichtreaktionen verlaufen im allgemeinen sehr eigenartig und in ganz anderer Richtung als die auf chemischem Wege bewirkten Umsetzungen. Daher wird bei genügender Kenntnis solcher photochemischer Vorgänge auch in dem einen oder anderen Fall die Möglichkeit für eine bestimmte Lenkung einer Umsetzung gegeben werden.

3) Schließlich hat uns hier noch ein besonderes Teilproblem interessiert, die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Konstitution und physiologischer Wirksamkeit: Es ist überraschend, daß durch eine einfache, kurze Ultraviolettbestrahlung aus dem stark antirachitischen und schwach toxischen Vitamin das Toxisterin als eine Verbindung mit den gerade entgegengesetzten physiologischen Eigenschaften entsteht. Welcher Art ist die Isomerisierung, die einen solchen physiologischen Wandel erzeugt?

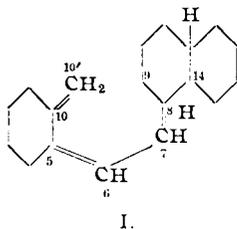
Zur Untersuchung dieser Reaktionen haben wir, wie schon erwähnt, nicht ein D-Vitamin selbst, sondern einen einfachen, verhältnismäßig leicht

²⁾ Klin. Wschr. **12**, 753 [1933].

³⁾ M. Müller, Ztschr. physiol. Chem. **233**, 223 [1934].

⁴⁾ Zusammenfassung: F. Bachér in Abderhaldens Handb. der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Allgem. chem. Methoden, Teil 2, II [1929], S. 1339.

zugänglichen Modellkörper I gewählt⁵⁾. Durch eine Reihe sehr eingehender Untersuchungen, schließlich auch durch die nach der gleichen synthetischen Methode erfolgte Partialsynthese des Vitamins D₂ selbst⁶⁾, haben wir einwandfrei nachgewiesen, daß er bezüglich der Anordnung der Doppelbindungen strukturell und sterisch völlig den D-Vitaminen gleicht. Es kann daher kein Zweifel sein, daß wir die Erkenntnisse, die wir durch die Untersuchung der Modellverbindung gewinnen, auch weitgehend auf die D-Vitamine übertragen dürfen, besonders, wenn die Umsetzungen auf das Kernskelett beschränkt bleiben.



Wenn man die Modellverbindung I kurze Zeit mit dem Licht der Quecksilberlampe bestrahlt, so wird genau wie bei den antirachitischen Vitaminen das Maximum bei 265 m μ abgebaut; es entsteht ein neues, kurzwelligeres Maximum bei 248 m μ . Weitere Bestrahlung mit ultraviolettem Licht läßt dann auch dieses zweite Maximum wieder zum Verschwinden bringen; man erhält — ähnlich wie bei den Suprasterinen — nicht mehr über 230 m μ absorbierende Produkte. Die Abbild. zeigt einen solchen Versuch. Wir haben die Modellverbindung I in Alkohol gelöst, in eine Quarzcuvette gefüllt und die Absorptionsspektren nach bestimmten Bestrahlungszeiten gemessen.

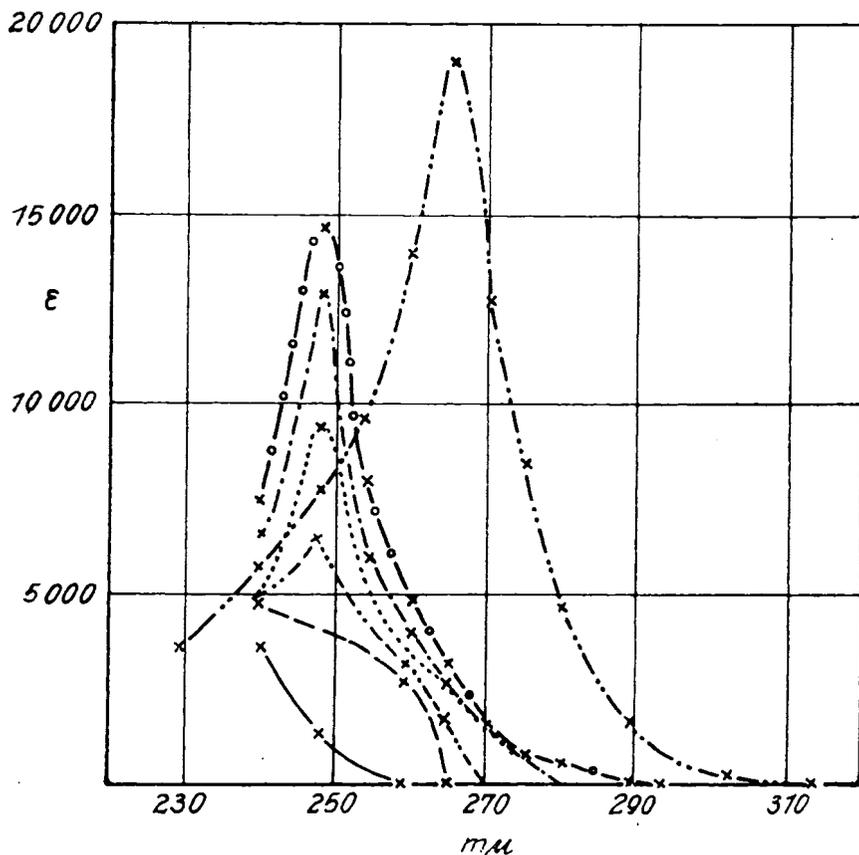
Zunächst haben wir uns darum bemüht, den bei 248 m μ absorbierenden Stoff in möglichst reiner Form zu isolieren. Das macht in unserem Fall insofern Schwierigkeiten, als es sich bei den ganzen Verbindungen um nicht krystallisierende Öle handelt. Die Kohlenwasserstoffe haben augenscheinlich sehr tief liegende Schmelzpunkte; krystallisierte Stoffe können wir erst erwarten, wenn wir an irgendeiner Stelle eine Hydroxylgruppe einführen. Aber wir haben diese Unannehmlichkeit doch in Kauf genommen, weil wir bei diesen Untersuchungen zunächst einmal jede störende Gruppe ausschalten wollten. Zur Reinigung haben wir die chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd benutzt. Auf diese Weise kann man ein Öl erhalten, das eine sehr hohe Absorption bei 248 m μ besitzt. Der molare Extinktionskoeffizient ist höher ($\epsilon = 19200$) als der früher für Toxisterin ermittelte Wert ($\epsilon = 15000$)⁷⁾. Durch weitere Chromatographie wird er nicht mehr verändert. Unser Bestrahlungsprodukt ist demnach erheblich reicher an der gesuchten, bei 248 m μ absorbierenden Substanz als frühere Toxisterinpräparate. Freilich läßt sich nicht entscheiden, ob das Bestrahlungsprodukt nicht etwa aus mehreren Bestandteilen besteht, die zufällig die gleiche, bei 248 m μ liegende Hauptabsorption besitzen. Diese Frage, auf die wir später noch einmal zurückkommen werden, können wir erst lösen, wenn wir krystallisierte Stoffe in die Hand bekommen; Versuche hierzu sind in Angriff genommen.

Man kann aber zeigen, daß in dem toxisterinähnlichen Bestrahlungsprodukt der Modellschubstanz I mit Sicherheit eine Verbindung vorkommt,

⁵⁾ K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 180 [1942].

⁶⁾ K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 1264 [1942].

⁷⁾ A. Windaus, A. Lüttringhaus u. P. Busse, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. III, **1932**, 150.



Abbild. Lichtabsorption von Trien: C=CC=CC=C und Bestrahlungsprodukten (gemessen in Alkohol).

.....	Trien	
-o-o-o-o-	nach 7 Min.	Bestrahlung
.....	5 "	weiterer "
.....	10 "	" "
.....	25 "	" "
.....	25 "	" "
.....	60 "	" "

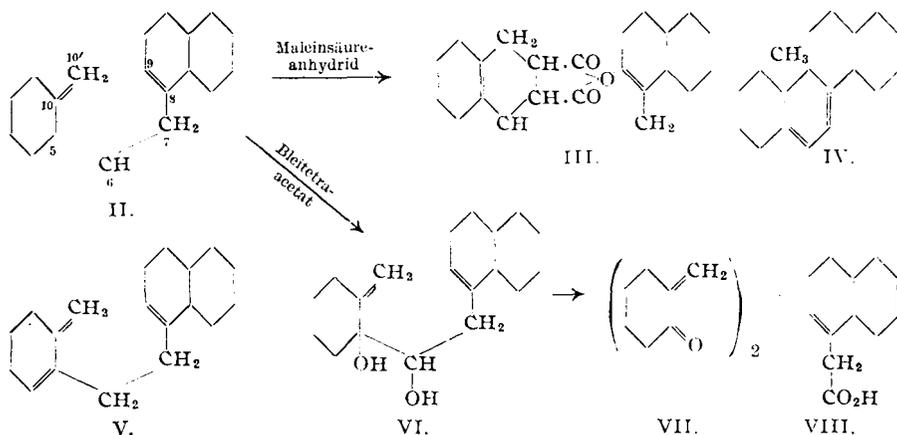
der die Konstitutionsformel II zuzuschreiben ist. Dies ist uns auf folgende Weise gelungen:

1) Bei der katalytischen Hydrierung werden 3 Mol. Wasserstoff verbraucht. Die Bestrahlung hat also nicht zu einem Ringschluß, sondern nur zu einer Verschiebung einer oder mehrerer Doppelbindungen geführt.

2) Auf Grund der Ultraviolettabsorption ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß noch 2 Doppelbindungen in Konjugation zueinander stehen. Dies wird durch die Fähigkeit, Maleinsäureanhydrid zu addieren, bewiesen: Man erhält ein nicht absorbierendes, schön krystallisiertes

Addukt III. Es ist verschieden von dem Addukt, das man durch Maleinsäureaddition an die unbestrahlte, vitaminähnliche Modellverbindung I oder deren pyrovitaminähnliches Erhitzungsprodukt IV erhält.

Die Doppelbindungen müssen so verteilt sein, daß sie nicht in zwei benachbarten Ringen liegen oder etwa so wie es die Formel V zeigt; eine solche Verbindung würde kein Addukt liefern können (Bredtsche Regel).



3) Bei der Spaltung mit Ozon werden folgende Bruchstücke erhalten:

- Formaldehyd (als Dimedon-Derivat).
- Cyclohexan-dion-(1.2) (als Phenylurethan).

α -Dekalon, das bei allen Verbindungen, die eine Doppelbindung C_7-C_8 besitzen, entsteht und sehr leicht als Semicarbazon zu fassen ist, wurde auch nicht in Spuren aufgefunden. Das Modell-Toxisterin besitzt demnach sicher eine Methylengruppe (Doppelbindung $C_{10}-C_{10}'$) und eine semicyclische Doppelbindung C_5-C_6 . Die Doppelbindung C_7-C_8 ist nicht mehr vorhanden.

4) Den Aufschluß über die Lage der dritten Doppelbindung liefert die Behandlung mit Bleitetraacetat nach dem Verfahren von A. Windaus und U. Riemann⁸⁾. Diese Autoren haben gefunden, daß das Vitamin D_2 mit großer Leichtigkeit an die Doppelbindung C_5-C_6 2 Acetatreste addiert. Ebenso verhält sich unser Bestrahlungsprodukt. Man erhält über ein Diacetat, das wir nicht rein darstellen konnten, ein schön krystallisiertes, nicht mehr absorbierendes Glykol, dem nur die Formel VI zukommen kann. Es liefert unter den Bedingungen der Glykolspaltung nach Criegee Methylene-cyclohexanon VII (als dimere Verbindung) und eine Säure $C_{12}H_{18}O_2$ (VIII). Die Untersuchung dieser krystallisierten Säure ermöglicht uns die Ermittlung der Lage der dritten, nicht konjugierten Doppelbindung:

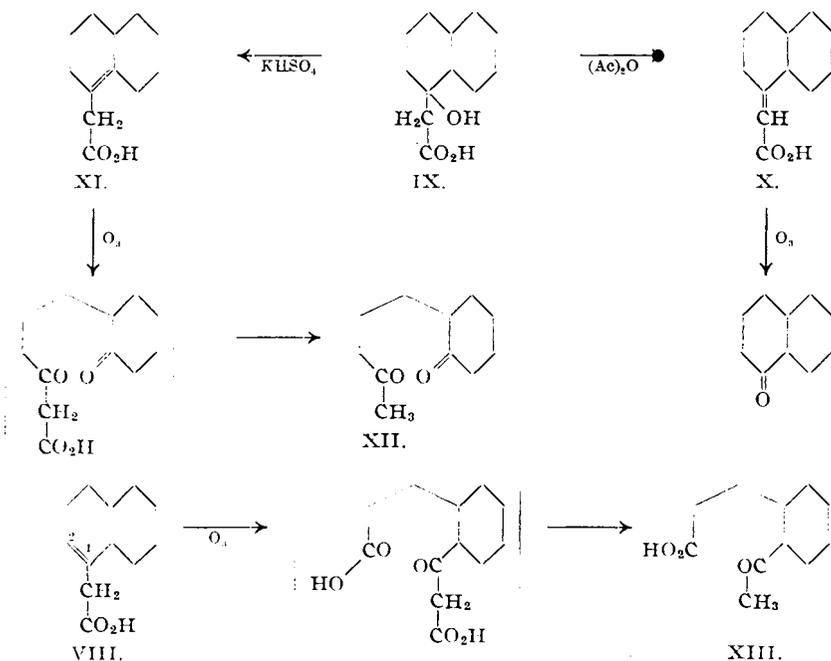
- Die Säure ist nicht identisch mit der Dekahydro- α -naphthyliden-essigsäure (X).
- Die Säure ist nicht identisch mit einer synthetisch, durch Wasserabspaltung aus Dekalol-(1)-essigsäure-(1) (IX)⁹⁾ darstellbaren Oktalin-essig-

⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. **274**, 206 [1942].

⁹⁾ K. Dimroth u. H. Jonsson, B. **71**, 2658 [1938].

säure. Diese synthetische Säure muß die Formel XI besitzen, denn sie gibt bei der Oxydation mit Ozon ein um 1 Kohlenstoffatom ärmeres Diketon XII, das wir als Bis-phenylhydrazon isolieren konnten. Das zu erwartende Zwischenprodukt, eine α -Ketosäure, spaltet unter den Reaktionsbedingungen Kohlendioxyd ab und geht in das Diketon über.

c) Unter den gleichen Bedingungen geht unsere Abbausäure VIII aus dem Bestrahlungsprodukt in eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Ketosäure $C_{11}H_{18}O_3$ (XIII) über. Dieser Befund ist nur zu verstehen, wenn die Oktalin-essigsäure aus dem Bestrahlungsprodukt eine Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und 2 besitzt (VIII).



Damit ist die Konstitution des bei 248 $m\mu$ absorbierenden Modell-Toxisterins entsprechend Formel II bewiesen. Bei der Bestrahlung des Vitamins wird also zunächst nur die Lage der Doppelbindung von C_7-C_8 um eine Stelle nach C_8-C_9 verschoben; aus dem dreifach konjugierten entsteht ein zweifach konjugiertes System. Interessant ist hierbei, daß es wohl auf rein chemischem Wege nicht möglich sein dürfte, eine solche Reaktion auszuführen; wenn man überhaupt eine Verschiebung der Doppelbindung C_7-C_8 — ohne Angriff der anderen Doppelbindungen, die sich im allgemeinen als viel reaktionsfähiger erweisen — erreichen könnte, so würde die Doppelbindung wohl nur in der Richtung zum tertiären Kohlenstoffatom C_{14} (an der Ringverknüpfungsstelle) wandern. Auch die Darstellung der Abbausäure auf chemisch-synthetischem Wege dürfte nicht leicht sein; die Dekalol-(1)-essigsäure-(1) spaltet jedenfalls nur derartig Wasser ab, daß entweder das konjugierte System mit der semicyclischen Doppelbindung oder mit der Doppelbindung im Ring in Richtung zum tertiären Kohlenstoffatom entsteht.

Die Ausbeuten bei den Abbauversuchen lassen den Schluß zu, daß nur ein Teil der absorbierenden Verbindung in Reaktion getreten ist. Es ist also möglich, daß das Bestrahlungsprodukt noch aus einem zweiten Körper gleicher Absorption aber verschiedener Konstitution besteht. Ehe diese Frage geklärt ist, läßt sich nicht entscheiden, ob die starke Giftigkeit des Toxisterins tatsächlich der von uns ermittelten Struktur zuzuschreiben ist oder etwa einer gleich absorbierenden Beimengung. Diese Frage hoffen wir auf synthetischem Wege klären zu können.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Modell-Toxisterins: 2.3 g Trien I (Absorptionsmaximum 265 $m\mu$, $\epsilon = 19000$) werden in 10 ccm absol. Alkohol gelöst, in ein Quarzgefäß gefüllt und unter Ausschluß von Luft 1 Stde. 15 Min. mit einer Quecksilberdampflampe (Abstand 6 cm) bestrahlt. Das so gewonnene Bestrahlungsprodukt besitzt eine hohe Absorption bei 248 $m\mu$ ($\epsilon = 12300$ bis 14700). Es wird durch Chromatographie an Aluminiumoxyd gereinigt. Hierzu wird der vom Alkohol befreite Rückstand in Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd adsorbiert. Das toxisterinähnliche Produkt bleibt in den oberen Zonen haften; es wird durch Nachwaschen mit methanolhaltigem Benzol eluiert: 1.7 g farbloses Öl mit einer Hauptabsorption bei 248 $m\mu$ ($\epsilon = 19200$). Die Destillation im Hochvakuum (Sdp._{0.0001} 60–64°) führt zu keiner weiteren Reinigung.

Anlagerung von Maleinsäureanhydrid: 1.4 g des obigen Bestrahlungsproduktes werden in 20 ccm absol. Benzol mit 1.1 g Maleinsäureanhydrid 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Lösungsmittel wird verdampft und der Rückstand gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen: Krystalle aus Alkohol-Aceton vom Schmp. 82° (1 g) (III).

4.895 mg Sbst.: 14.090 mg CO₂, 3.560 mg H₂O.

C₂₃H₃₀O₃ (354.46). Ber. C 78.5, H 8.13. Gef. C 77.98, H 8.54.

Das Addukt besitzt keine Absorption mehr über 240 $m\mu$.

Oxydation mit Ozon: 2 g des bei 248 $m\mu$ absorbierenden Bestrahlungsproduktes werden 1½ Stdn. in Eisessiglösung mit Ozon behandelt. Man spaltet unter Zugabe von Zinkstaub. Aus dem Reaktionsprodukt wurden isoliert: 1) Formaldehyd als Dimedon-Derivat vom Schmp. 187°; Ausb. 72 mg. 2) Cyclohexandion-1.2 als Phenylurethan vom Schmp. 124°; Ausb. 90 mg. Ein weiteres krystallisiertes Produkt (Schmp. 159–160°), das nach Abtrennung des Formaldehyds und Cyclohexandions erhalten wurde (Ausb. 21 mg) ergab keine brauchbaren Analysenwerte. Die Untersuchung dieses Stoffes wird fortgesetzt.

Anlagerung von Bleitetraacetat: 1.1 g des Bestrahlungsproduktes werden in je 10 ccm Eisessig und Chloroform gelöst und mit 0.8 g Bleitetraacetat versetzt. Man läßt 12 Stdn. stehen, gibt dann Äther zu und wäscht gründlich mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein nicht krystallisierendes Öl. Durch Verseifen mit methylalkohol. Kalilauge erhält man das Diol VI vom Schmp. 151–152°. Ausb. 0.3 g. Es besitzt keine Absorption mehr über 240 $m\mu$.

4.620 mg Sbst.: 13.335 mg CO₂, 4.42 mg H₂O.

C₁₉H₃₀O₂ (290.43). Ber. C 78.57, H 10.41. Gef. C 78.72, H 10.7.

Spaltung nach Criegee: 0.243 g des obigen Diols werden in Eisessig gelöst und mit 0.1 g Bleitetraacetat versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man:

- 1) Dimeres *o*-Methylen-cyclohexanon vom Schmp. 191° als Semi-carbazon (Ausb. 98 mg).
- 2) Eine Säure vom Schmp. 175—177° (Ausb. 57 mg).

4.944 mg Sbst.: 13.460 mg CO₂, 3.990 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₂ (194.27). Ber. C 74.19, H 9.33. Gef. C 74.29, H 9.03.

Oxydation der Abbausäure mit Ozon: 50 mg der Säure vom Schmp. 175—177° (VIII) werden in 20 ccm Chloroform gelöst und 1 Stde. mit Ozon behandelt. Man spaltet mit 1.1 g Chromsäure und 15 ccm Wasser in essigsaurer Lösung. Dann versetzt man mit Äther und Wasser, dampft die Ätherschicht ab, löst den Rückstand in verd. Natronlauge und fällt mit verd. Schwefelsäure wieder aus. Auf diese Weise bekommt man 11 mg der krystallisierten bei 199—202° schmelzenden Ketosäure XIII, die aus Aceton umgelöst werden kann.

3.988 mg Sbst.: 9.736 mg CO₂, 3.257 mg H₂O.

C₁₁H₁₈O₃ (198.26). Ber. C 66.64, H 9.15. Gef. C 66.62, H 9.14.

Darstellung der Oktalinessigsäure XI: 7 g Dekalol-(1)-essigsäure-(1)⁹) vom Schmp. 147° werden 1 Stde. mit Kaliumbisulfat auf 120° erhitzt. Der Rückstand wird in 2-n. Natronlauge gelöst und ausgeäthert; die Alkalilösung liefert beim Ansäuern die Oktalinessigsäure vom Schmp. 129—132°, die aus Methanol umkrystallisiert werden kann.

Oxydation der Oktalinessigsäure XI mit Ozon: 2 g der Säure vom Schmp. 147° werden in 50 ccm Eisessig 1½ Stdn. mit Ozon behandelt und danach mit Chromsäure oxydierend gespalten. Man löst in Äther, wäscht gründlich mit Wasser, verdampft das Lösungsmittel und setzt den Rückstand mit Phenylhydrazin um: Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 167—168° (2.1 g). Nach der Analyse liegt das Bis-phenylhydrazon des Diketons XII vor.

4.006 mg Sbst.: 11.170 mg CO₂, 2.989 mg H₂O. — 3.523 mg Sbst.: 0.471 ccm N (21°, 759 mm).

C₂₈H₃₀N₄ (362.5). Ber. C 76.2, H 8.34, N 15.46. Gef. C 76.09, H 8.35, N 15.5.

8. Erwin Schauenstein und Sibilla Bontempo: Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd- Harzen, IX. Mitteil. *): Molekulargewichts-Bestimmungen.

[Aus d. Laborat. d. Instituts für physikal. Chemie d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1942.)

In den Mitteilungen dieser Reihe haben A. Zinke und Mitarbeiter¹⁾ die Ergebnisse von Untersuchungen über den Härtungsprozeß von Phenol-

*) VIII. Mitteil.: A. Zinke, M. Tomio u. K. Lercher, B. **75**, 151 [1942].

¹⁾ I. Mitteil.: A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 126 [1939]; II. Mitteil.: F. Hanus u. E. Fuchs, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 328 [1939]; III. Mitteil.: F. Hanus, Journ. prakt. Chem. [2] **158**, 246 [1941]; IV. Mitteil.: A. Zinke u. F. Hanus, B. **74**, 205 [1941]; V. Mitteil. A. Zinke u. E. Ziegler, B. **74**, 541 [1941]; VI. Mitteil.: E. Ziegler, B. **74**, 841 [1941]; VII. Mitteil.: A. Zinke u. E. Ziegler, B. **74**, 1729 [1941]; E. Mayer-Pitsch u. H. Troger, Ztschr. Elektrochem. **47**, 60, Nr. 1 [1941].