

- 10) Azobenzol: *p*-Nitro-phenol,  $E = 49^\circ$ , 10% *p*-Nitro-phenol nach Kremann<sup>14)</sup>.

Nach den eigenen Untersuchungen an einem Pulverpräparat liegt das Eutektikum nicht bei  $49^\circ$ , sondern bei  $62^\circ$ . Da das Schmelzdiagramm von uns nicht bestimmt wurde, kann über die Ursache dieser Differenz nichts ausgesagt werden. Synkrystallisation mit Drilling entsteht bei Gemengen von 20—25% *p*-Nitro-phenol in einem Temperaturintervall von  $55$  bis  $45^\circ$ . Bei stärkerer Unterkühlung erfolgt spontane Krystallisation von *p*-Nitro-phenol.

- 11) *o*-Nitro-phenol: *o*-Phenylendiamin,  $E = 38^\circ$ , 10% *o*-Phenylendiamin<sup>14)</sup>.

Die Schmelze ist orangefarben. Zwischen 15 und 25% *p*-Phenylendiamin entstehen durch Impfen zwischen  $30^\circ$  und Raumtemperatur langsam wachsende Sphärolithe. Beim Auflegen auf Eis entstehen dabei sehr schöne feinfasrige Sphärolithe, an denen 2 Modifikationen beteiligt sind.

- 12) Azobenzol: Pikrinsäure,  $E = 50^\circ$ , 33% Pikrinsäure nach Kremann<sup>15)</sup>.

Bei diesem System entsteht beim Impfen einer auf  $50^\circ$  unterkühlten 33% Pikrinsäure enthaltenden Schmelze ein schönes Synkrystalliat aus Azobenzol und Pikrinsäure (bei stärkerer Unterkühlung eilt Pikrinsäure voraus), das jedoch ein Ungleichgewichtsprodukt darstellt. An der entsprechenden Stelle der Schmelzkurve befindet sich nämlich (eine von Kremann nicht beobachtete) Molekülverbindung, die mit Azobenzol ein Eutektikum von  $62^\circ$  bildet und bei  $68^\circ$  inhomogen, unter Ausscheidung von Pikrinsäure, schmilzt. Das Synkrystalliat des Azobenzols mit der Molekülverbindung entsteht bei 30-proz. Gemischen bei Unterkühlung der Schmelze auf Raumtemperatur und Kratzen des Deckglasrandes als dunkle Sphärolithe (die Eigenfarbe der Molekülverbindung ist orange). Daß die Molekülverbindung in einem Teil der Schmelzkurve beständig ist, erkennt man in etwa 40-proz. Gemischen, deren Schmelze bei etwa  $40^\circ$  mit Azobenzol und Pikrinsäure geimpft wurde. Es krystallisiert zuerst Azobenzol und dann eine Doppelphease. Legt man ein derartig erstarrtes Präparat auf den warmen Heitzisch bei etwa  $62^\circ$ , so erfolgt ein Schmelzen unter Ausscheidung von plattenartigen Krystallen der Molekülverbindung, die bei  $68^\circ$  ein inhomogenes Schmelzen unter Ausscheidung von Pikrinsäure zeigt. Eine eingehende Darstellung des Schmelzdiagramms der beiden Stoffe erfolgt demnächst.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

## 61. Andrea Gandini: Pflanzliche Wuchshormone. Ihre Struktur und physiologische Aktivität \*).

[Aus d. Institut für pharmazent. u. toxikolog. Chemie d. Kgl. Universität Genua.]  
(Eingegangen am 7. Dezember 1942.)

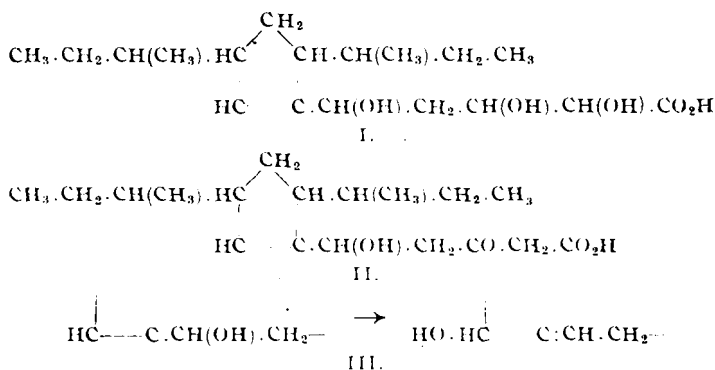
Aus den botanischen und chemischen Untersuchungen besonders der letzten 10 Jahre geht hervor, daß die dem pflanzlichen Leben eigentümlichen physiologischen Prozesse durch spezifische Stoffe geregelt werden; es sind dies Verbindungen, die in der Pflanze selbst entstehen und die in ganz geringen Mengen charakteristisch und ähnlich den Hormonen der tierischen Organismen wirken.

<sup>14)</sup> R. Kremann u. B. Petrischek, Monatsh. Chem. **38**, 432 [1917].

\* ) Diese Abhandlung war für das der Erinnerung an das 75-jährige Bestehen der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewidmete Heft (B. **75**, Heft 12 [1942]) bestimmt, konnte aber aus technischen Gründen in dieses Heft nicht mehr aufgenommen werden.  
Die Redaktion.

Unter diesen sogenannten Phytohormonen sind am besten die Auxine bekannt, die das durch Zellstreckung hervorgerufene Längenwachstum der Pflanzen regeln. Die chemische Untersuchung dieser Verbindungen verdanken wir hauptsächlich F. Kögl, A. J. Haagen-Smit und H. Erxleben<sup>1)</sup> und K. V. Thimann<sup>2)</sup>, denen es gelungen ist, einige zu isolieren und ihre Konstitution zu bestimmen; auch gelang es, genauere und sicherere Kenntnisse über ihre physiologische Wirksamkeit zu erhalten und interessante Beziehungen zwischen ihrer chemischen Konstitution und ihrer charakteristischen physiologischen Wirksamkeit aufzudecken. Ein großer Teil der Kenntnisse über die Auxine gründet sich auf die Untersuchungen an Hafer-Coleoptilen, die nach der Methode von F. W. Went<sup>3)</sup> durchgeführt wurden; dieses Verfahren gestattet ein annähernd quantitatives Schätzen der vom Auxin auf das Wachstum durch Zellstreckung ausgeübten Wirkung. Unter Anwendung des Hafer-Tests von Went haben F. Kögl und Mitarbeiter drei verschiedene krystalline Stoffe isoliert, die sie Auxin a (I), Auxin b (II) und Heteroauxin (IV) nannten, und zwar das erste und das dritte aus menschlichem Harn, das erste und das zweite aus Malz und Maisöl. Später isolierte K. V. Thimann das Heteroauxin oder die  $\beta$ -Indolyl-essigsäure aus *Rhizopus* *suinus*.

Wichtig ist, daß nach einigen Monaten, schneller unter der Einwirkung von Licht, Auxin a und Auxin b ihre charakteristische physiologische Wirksamkeit verlieren. F. Kögl nannte die beiden inaktiven Isomeren Pseudoauxin a und b und erklärte ihre Bildung aus dem entsprechenden Auxin durch Allyl-Umlagerung der Doppelbindung (III).



Neben den Auxinen a und b kommen also noch Isomere vor, die infolge geringer Änderungen der Konstitution keine physiologische Wirksamkeit besitzen. Man konnte daher vermuten, daß zwischen den beiden Gruppen bestimmte strukturelle Beziehungen bestehen; dies ergab sich noch einwandfreier aus der Untersuchung verschiedener Indol-Derivate und anderer Verbindungen verschiedener Typen, die dem Pflanzenreich fernstehen und leichter

<sup>1)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **214**, 241 [1933], **228**, 90 [1934].

<sup>2)</sup> Journ. biol. Chem. **109**, 279 [1935].

<sup>3)</sup> F. W. Went u. K. V. Thimann, *Phytohormones*, New York 1940, The Macmillan Company.

zugänglich sind als die kostbaren Auxine. Man begann also zu untersuchen, welche Struktur ein Stoff haben muß, damit er die charakteristische Auxin-Wirkung aufweist.

Nach den ersten Ergebnissen von K. V. Thimann<sup>4)</sup>, F. Kögl und D. Kostermann<sup>5)</sup> und A. J. Haagen-Smit und F. W. Went<sup>6)</sup> haben J. B. Knoepfli, K. V. Thimann und F. W. Went<sup>7)</sup> eine große Anzahl synthetischer Stoffe verschiedener Natur im Hafer- und Erbsen-Test bezüglich ihrer Wirkung auf die Zellstreckung untersucht.

Der ebenfalls von F. W. Went<sup>3)</sup> untersuchte Erbsen-Test erwies sich als viel weniger spezifisch als der andere. Jeder dem Hafer-Test gegenüber wirksame Stoff ist auch im Erbsen-Test wirksam, der nur abhängt von der primären Wirksamkeit der aktiven Verbindung (Förderung des Wachstums durch Zellstreckung) und nicht von ihrer sekundären Wirksamkeit (polarem Transport, Durchdringbarkeit usw.), die für das Gelingen des Hafer-Tests notwendig ist. Andererseits zeigten viele bei diesem Test inaktive Stoffe, wie z. B. die  $\beta$ -Indolyl-propionsäure, eine eindeutige Wirkung auf Erbsenkeimlinge. Nachdem nun das Problem auf die Schätzung der primären Aktivität allein, nämlich das Wachstum, durch den Erbsen-Test beschränkt war, stellten die genannten Autoren durch eingehende Versuche mit aktiven und inaktiven Stoffen von verwandter Konstitution folgendes fest: Das Molekül einer Verbindung mit Auxin-Wirkung muß eine charakteristische Gruppe mit verhältnismäßig einfacher Struktur aufweisen, gleichgültig, ob es sich dabei um kleine und einfache oder um große und komplizierte Moleküle handelt, wie beispielsweise bei den beiden Auxinen. Der Fall liegt hier ähnlich wie bei den oestrogenen Stoffen, deren Aktivität, im Gegensatz zu dem offensichtlichen Mangel an sonstigen Beziehungen, an ein Zusammentreffen gemeinsamer Struktureigentümlichkeiten gebunden ist<sup>8)</sup>. Es sind mindestens erforderlich:

1) Die Anwesenheit eines Rings im Molekül.

2) Eine Doppelbindung in diesem Ring. (Hydrierung der Doppelbindung im Auxin a, Auxin b und in der  $\beta$ -Indolyl-essigsäure bringt die Aktivität zum Verschwinden, während andererseits Cyclohexanessigsäure und Cyclohexylidenessigsäure inaktiv sind,  $\Delta^1$ -Cyclohexanessigsäure jedoch aktiv ist.)

3) Eine Seitenkette, die ein Carboxyl enthält, oder eine leicht in dieses überführbare Gruppe, durch mindestens ein Kohlenstoffatom vom Kern getrennt. (Die  $\Delta^1$ -Cyclohexancarbonsäure,  $\Delta^2$ -Cyclohexancarbonsäure, Benzoesäure,  $\alpha$ -Indol-carbonsäure und  $\beta$ -Indol-carbonsäure sind inaktiv;  $\beta$ -Indolyl-essigsäure,  $\beta$ -Indolyl-propionsäure,  $\beta$ -Indolyl-buttersäure,  $\beta$ -Indolyl-valeriansäure,  $\alpha$ -Toluylsäure, Hydratropasäure und Hydrozintsäure sind aktiv.)

Zwischen Kern und Carboxyl besteht eine gewisse Raumbeziehung. Die *cis*-Formen der Zimtsäure, *o*-Methoxy-zimtsäure und *p*-Methyl-zimtsäure sind aktiv, die *trans*-Formen dagegen inaktiv. Inaktiv sind jedoch beide Formen der *o*-, *m*- und *p*-Nitro-zimtsäure. Jedoch nicht alle Stoffe, deren Moleküle

<sup>4)</sup> Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceed. **38**, 898 [1935].

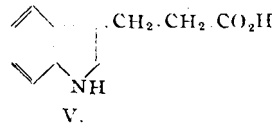
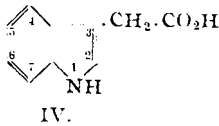
<sup>5)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **235**, 201 [1935].

<sup>6)</sup> Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceed. **38**, 854 [1935].

<sup>7)</sup> Journ. biol. Chem. **122**, 763 [1937].

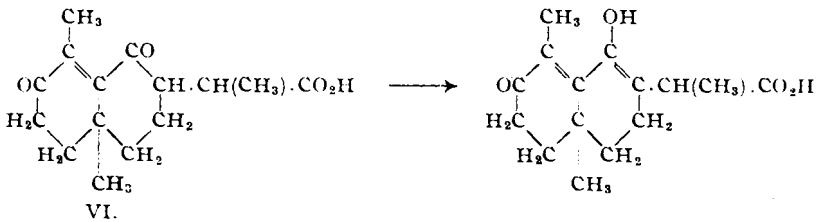
<sup>8)</sup> E. C. Dodds u. W. Lawson, Nature [London] **139**, 627 [1937].

alle diese Charakteristika aufweisen, besitzen die primäre Auxin-Wirksamkeit; es scheint daher, als ob Substituenten im Kern oder in der Seitenkette die Wirksamkeit so weit beeinflussen können, daß sie vollständig verschwindet. So weiß man unter anderem, daß, während die Wirksamkeit der  $\beta$ -Indolyl-essigsäure (IV) auch bei Einführung einer Methyl-Gruppe in 1-, 2- oder 5-Stellung erhalten bleibt, sie bei der 2-Äthyl-indol-essigsäure-(3)<sup>6)</sup> verschwindet; dasselbe spielt sich ab bei der Einführung eines Methoxyls in die 5-, 6- oder 7-Stellung der  $\beta$ -Indolyl-propionsäure (V), die ohne diese Gruppe im Erbsen-Test wirksam ist<sup>7)</sup>.



Endlich wird durch die Einführung eines zweiten Carboxyls in das Molekül eines aktiven Stoffs in einigen Fällen<sup>7)</sup> die Wirksamkeit beseitigt, in anderen Fällen bleibt sie bestehen<sup>9)</sup>. Man hat also bis jetzt nur sehr summarische Kenntnisse über den von Substituenten ausgeübten Einfluß auf die Aktivität von Stoffen mit Auxin-Wirkung. Es ist daher schwierig, ohne eine Vervollständigung der bisherigen Versuchangaben die bisherigen Beobachtungen zu deuten.

Um die Beziehungen zwischen der primären Wirksamkeit der Santonsäure (VI) im Erbsen-Test und ihrer wahrscheinlichen Konstitution aufzudecken, habe ich einige Ketosäuren der Cyclohexamethylen-Reihe dargestellt und untersucht<sup>10)</sup>. Wie ich dann angenommen habe, läßt sich, wenn man auch das Verhalten einer Reihe von Säuren der Santonin-Gruppe in Betracht zieht, die Aktivität der Santonsäure mit dem Auftreten einer Doppelbindung in dem die Seitenkette tragenden Kern infolge von Keto-Enol-Tautomerie erklären.



Durch diese in der Chemie der Stoffe mit Auxin-Wirkung neue Hypothese war daher ein genaueres Studium unter Beibringung von weiterem Versuchsmaterial notwendig.

Die Tafel bringt die erhaltenen Ergebnisse; einige der angeführten Säuren finden sich bereits in der Literatur, andere sind von mir dargestellt worden<sup>11)</sup>.

<sup>8)</sup> H. F. Manske u. L. C. Leicht, *Canad. Journ. Res., Sect. B.* **14**, 1 (1936).

<sup>10)</sup> A. Gandini, *La Ricerca Scientifica* **13**, 87 [1942].

<sup>11)</sup> A. Gandini, *Atti R. Accad. Lig. Sci. Lettere, Parte II.* 157 (1942).

Zwei Beobachtungen fallen sofort ins Auge: Die Inaktivität aller Cyclohexanon-carbonsäuren, die Aktivität der Cyclohexanon-essigsäure und der Methyl-cyclohexanon-essigsäure; diese Säuren verhalten sich also anders

Säure	Aktivität von Erbsen-Test ( $\beta$ -Indolyl-essigsäure = 100)
Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) (VII) <sup>12)</sup> .....	Inaktiv für Konzentrationen von 0.5 mg bis 40 mg/l
Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1) (VIII) <sup>11)</sup> .....	3
4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) (IX) <sup>13)</sup> .....	Inaktiv für Konzentrationen von 0.5 mg bis 40 mg/l
4-Methyl-cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1) (X) <sup>14)</sup> .....	2
1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2) (XI) <sup>11) 15)</sup> .....	Inaktiv für Konzentrationen von 1 mg bis 60 mg/l
1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(2) (XII) <sup>11)</sup> .....	„
1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(3) (XIII) <sup>11)</sup> .....	„
1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(2)-essigsäure-(3) (XIV) <sup>11)</sup> .....	„
1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3) (XV) <sup>16)</sup> ..	„
1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-essigsäure-(3) (XVI) <sup>17)</sup> ..	„

als die anderen ihnen konstitutionell verwandten aber ein Isopropyl am Kern enthaltenden Säuren. Die Aktivität beider Säuren bestätigt in jeder Weise das bei der Santonsäure Gesagte, nämlich, daß die primäre Auxin-Wirksamkeit bedingt ist durch das Auftreten einer Doppelbindung im Kern infolge Keto-Enol-Tautomerie; vorausgesetzt, daß auch im übrigen die Struktur den Anforderungen entspricht.

Die Trägheit der übrigen Säuren im Erbsen-Test muß also hauptsächlich auf dem Fehlen einer der wesentlichen strukturellen Bedingungen beruhen; das Carboxyl muß sich in  $\beta$ -Stellung oder noch weiter entfernt vom Kern befinden (VII, IX, XI, XIII, XV); bei den Essigsäuren, die trotz Erfüllung dieser Bedingung inaktiv sind, stört wahrscheinlich das Isopropyl als Ring-substituent (XII, XIV, XVI).

Dieser Gruppe kommt also wohl eine analoge Wirkung zu wie dem Äthyl und dem Methoxyl in der 2-Äthyl-indol-essigsäure-(3) und in den Methoxy-indol-essigsäuren, die nach unseren Beobachtungen inaktiv sind, vorausgesetzt, daß nicht die Natur des Kerns oder besondere räumliche Beziehungen ihrerseits Einfluß haben auf die Wirkung der Substituenten gegenüber der allgemeinen Wirksamkeit des Moleküls. Diese Beobachtung darf, besonders wenn man an die Auxin-Formeln denkt, nicht übersehen werden.

Bezüglich der Substituenten am Kern konnte ich noch eine andere auffallende Beobachtung machen, und zwar an der 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(5) (XVII)<sup>18)</sup>. Obwohl diese Säure alle strukturellen Vorbedingungen für das Auftreten einer primären Auxin-Wirksamkeit aufweist,

<sup>12)</sup> A. Kötze u. T. Grethe, Journ. prakt. Chem. [2] **80**, 505 [1909].

<sup>13)</sup> A. Kötze u. L. Hesse, A. **342**, 321 [1905].

<sup>14)</sup> A. Kötze, A. **350**, 243 [1906].

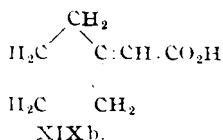
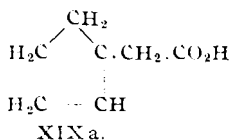
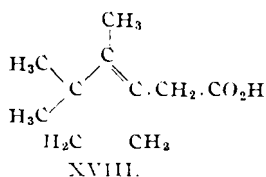
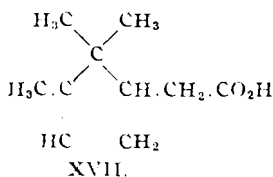
<sup>15)</sup> G. Oddo, Gazz. chim. Ital. **27** II, 97 [1897].

<sup>16)</sup> J. Bruhl, B. **36**, 1306 [1903].

<sup>17)</sup> A. Haller, Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 14 [1905].

<sup>18)</sup> A. Gandini, Gazz. chim. Ital. **131**, 232 [1942].

ist sie doch im Erbsen-Test unwirksam. Genau so verhält sich ihr Isomeres, die 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(3) (XVIII).



Die Aktivität sowohl der 1-Methyl- als auch der 2- und 5-Methyl-indolyl-essigsäure könnte dazu führen, die Ursache der Inaktivität bei den beiden Säuren eher in der gleichzeitigen Anwesenheit zweier Methylgruppen an demselben Kohlenstoffatom als in der des Methyls in 2-Stellung zu suchen; vielleicht beruht sie auch auf einer Gesamtwirkung. Bei dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse ist es nicht möglich, diese Frage zu entscheiden, zumal da eine vollständigere Versuchsreihe fehlt. Bis jetzt kann ich sagen, daß die von mir nach O. Wallach und N. Speranski<sup>19)</sup> dargestellte Cyclopenten-(1)-essigsäure-(1) (XIX) primäre Aktivität aufweist (Aktivität = 5); leider konnte ich bis jetzt noch nicht 1-Methyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(5) und 1-Methyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(3) darstellen, was einen bemerkenswerten Beitrag zur Lösung dieser Frage liefern würde.

Von den beiden von Wallach und Speranski vorgeschlagenen Formeln für Cyclopenten-essigsäure (XIX) verdient XIXa den Vorzug, da die Cyclopentyliden-essigsäure mit senicyclischer Doppelbindung im Widerspruch zu der Wirksamkeit der Säure steht, in Übereinstimmung mit den früheren Feststellungen bei den Auxinen, Pseudoauxinen, Cyclohexen-essigsäure, Cyclohexyliden-essigsäure usw.<sup>7)</sup>

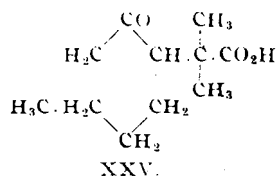
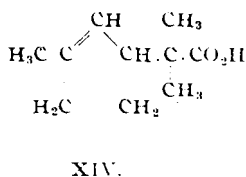
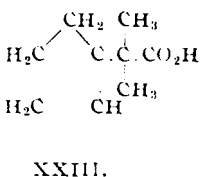
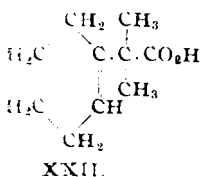
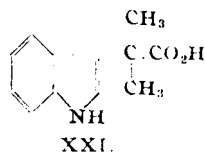
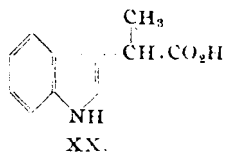
Sehr wenig kennen wir auch die Wirkung von Substituenten in der Seitenkette. Wir wissen zwar, daß bei Einführung eines Methyls in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl bei der Phenyl-essigsäure die entstehende  $\alpha$ -Phenyl-propionsäure die Wirksamkeit behält, während sie bei der  $\alpha$ -Phenyl-isobuttersäure mit dem Eintritt des zweiten Methyls verschwindet. Ebenso bleibt die Wirksamkeit beim Übergang von  $\beta$ -Indolyl-essigsäure in  $\alpha$ -[ $\beta$ -Indolyl]-propionsäure (XX) erhalten; über die Eigenschaften der  $\alpha$ -[ $\beta$ -Indolyl]-isobuttersäure (XXI) läßt sich jedoch nichts aussagen, da ihre Synthese bis jetzt noch nicht durchgeführt wurde.

Auf Grund dieser wenigen Beobachtungen konnte man natürlich noch nichts Endgültiges über die Wirkung zweier Methylgruppen, die sich in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl in der Seitenkette befinden, aussagen. Daher habe ich andere  $\alpha,\alpha$ -dimethylierte Säuren verschiedener Ringsysteme untersucht: Cyclohexen-(1)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(1)<sup>20)</sup> (XXII), Cyclopenten-(1)-[ $\alpha$ -isobutter-

<sup>19)</sup> A. 223, 159 [1902].

<sup>20)</sup> O. Wallach u. H. Mallison, A. 360, 68 [1908].

säure)-(1) (XXIII)<sup>21</sup>), 1-Methyl-cyclopenten-(1)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(3. oder 5) (XXIV)<sup>18</sup>) und 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-[ $\alpha$ -isobuttersäure]-(4)<sup>22</sup>) (XXV).



Die Wirkung aller dieser Stoffe gegenüber der Wentschen Probe erwies sich als völlig negativ; man muß also annehmen, daß unabhängig von der Natur des Ringes die Gegenwart zweier Substituenten am selben Kohlenstoffatom in der Seitenkette das Auftreten einer primären Wachstumsaktivität verhindert, auch wenn den sonstigen Strukturefordernissen Genüge getan ist.

Die von F. Kögl<sup>23</sup>) ausgesprochene Hypothese einer selektiven Adsorption der aktiven Substanz durch das Protein-Molekül gewinnt im Zusammenhang hiermit immer größere Wahrscheinlichkeit. Es ist so auch leicht verständlich, wieso Substituenten im Kern und in der Seitenkette hindernd wirken können und daß die Aktivität der substituierten Säuren zum Verschwinden gebracht wird durch die Gegenwart solcher Gruppen, die das notwendige Annähern der aktiven Gruppen an die adsorbierenden Proteine verhindern<sup>24</sup>).

## 62. Richard Kuhn, Ernst Friedrich Möller und Gerhard Wendt: Über 4,4'-Diamino-benzil und seine Einwirkung auf Bakterien.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin, Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 15. Februar 1943.)

Das durch Kondensation von Benzoin mit Harnstoff leicht erhältliche 4,5-Diphenyl-glyoxalon<sup>1</sup>) liefert bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure 4,4'-Dinitro-benzil<sup>2</sup>). Die Aufgabe, in diesem Diketon nur die beiden Nitrogruppen zur Aminostufe zu reduzieren, die

<sup>21</sup>) O. Wallach u. K. Fleischer, A. **353**, 305 [1907].

<sup>22</sup>) R. W. L. Clarke u. A. Lapworth, Journ. chem. Soc. London **89**, 1874 [1906].

<sup>23</sup>) Naturwiss. **25**, 465 [1937].

<sup>24</sup>) A. Gandini, Atti R. Accad. Lig. Sci. Lettere, Parte II, 56 [1942].

<sup>1</sup>) H. Biltz, A. **339**, 265 [1905]; **368**, 173, Fußn. [1909].

<sup>2</sup>) H. Biltz, A. **368**, 262, Fußn. [1909]; F. D. Chattaway u. E. A. Coulson, Journ. chem. Soc. London **1928** I, 1361.