

Ohne Verwendung einer Hydrier-Apparatur ließ sich das Photooxyd in folgender Weise gewinnen: Einem vollständig mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Kolben wurde ein Vol. Flüssigkeit entnommen, das dem für die Oxydation von 100 mg Dibenzoyloxy-helianthren mit 1 Mol. Sauerstoff erforderlichen Luftvolumen gleich ist. Dann wurden weitere 100 cem Schwefelkohlenstoff entnommen und 100 mg des Helianthren-Derivats darin gelöst. Nachdem diese Lösung in den Kolben zurückgegeben war, wurde dieser gut verschlossen unter Schütteln 25 Min. mit einer 200-Watt-Lampe belichtet. Aus der i.Vak. auf ein kleines Volumen eingeeengten Lösung kristallisierten 60 mg Photooxyd aus.

$C_{42}H_{24}O_6$ (624.2) Ber. C 80.75 H 3.88 Gef. C 80.21 H 4.20.

10.10'-Dimethoxy-helianthren: In die wie beim vorstehenden Versuch aus 0.5 g Helianthron bereitete grüne Küpe wurde bei 20° unter kräftigem Rühren eine Lösung von 10 g Dimethylsulfat in 100 cem Äther im Lauf von 5—6 Stdn. eingetragen. Der Dimethyläther schied sich in violetten Flocken ab, die mit alkalischer Dithionit-Lösung gewaschen wurden. Die Lösung des trockenen Rohproduktes in Benzol + Benzin (1:1) filtrierte man durch eine Säule von Aluminiumoxyd II und brachte die violettrote Zone der Dimethoxy-Verbindung durch Nachwaschen mit dem Lösungsmittel in das Filtrat, aus dem sie sich beim Einengen i.Vak. in dunkelroten Nadelchen vom Schmp. 222° ausschied. Löslichkeit ähnlich wie beim Diacetoxy-helianthren; die Verbindung ist i.Hochvak. sublimierbar.

$C_{30}H_{20}O_2$ (412.2) Ber. C 87.33 H 4.89 Gef. C 87.61 H 4.83

(b. 80° i.Hochvak. getr. Präp.).

Photooxyd: Die Darstellung erfolgte wie beim Photooxyd des Dibenzoyloxy-helianthrens. Aush. etwa 60% der Theorie; aus Aceton + Schwefelkohlenstoff gelbe Nadelchen.

$C_{30}H_{20}O_4$ (444.2) Ber. C 81.05 H 4.54 Gef. C 81.70 H 4.49.

Maxima der Absorptionsbanden in $m\mu$ (Gemessen mit einem Prismenspektroskop in Benzol).

Helianthren	565	523
2.2'-Dimethyl-helianthren	543	503
10.10'-Dimethoxy-helianthren ...	580	535
10.10'-Diacetoxy-helianthren	574	532
10.10'-Dibenzoyloxy-helianthren .	581	538

80. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren. XI. Mitteil.*): Die O_4 -Stufe der Autoxydation von Linol- und Linolensäureestern.

[Aus dem Privatlaboratorium Dr. W. Treibs, Freiburg/Br. und Miltitz.]
(Eingegangen am 30. April 1948.)

Die Autoxydation der Linol- und Linolensäureester in präparativem Maßstab bestätigte die an Ölfilmen gewonnenen Ergebnisse: 2 Mol. Sauerstoff sättigen 2 Doppelbindungen ab. Durch katalytisch erregten Wasserstoff wird ein Sauerstoffatom der Peroxydgruppe weghydriert. Mit der fortschreitenden Autoxydation ist ein starkes Anwachsen der Esterzahlen verbunden, dessen mögliche Ursachen erörtert werden.

Über den Primärprozeß der Autoxydation 1.4-ungesättigter Säuren, der Linol- und Linolensäure, bestehen zwei entgegengesetzte Ansichten. Nach St.Goldschmidt und R. Freudenberg¹⁾ und W. Franke und Mitarbeitern²⁾ laufen Peroxydbildung und Doppelbindungsabnahme parallel, lagert sich der Sauerstoff also absättigend an Doppelbindungen an. Dagegen entstehen nach T.P. Hilditch³⁾ und E. H. Farmer⁴⁾ bei der Autoxydation von Polyisoprenen und Ölsäureestern Hydroperoxyde ohne Änderung des ungesättigten Zustands. P. P. Hilditch⁵⁾, J. L. Bolland⁶⁾ und W. O. Lundsberg u. J. R.

*) X. Mitteil.: B. 80, 423 [1947]. 1) B. 67, 1589 [1934]. 2) A. 533, 46 [1938].

3) C. 1944 II, 1050. 4) Journ. chem. Soc. London 1942, 121, 139 (C. 1943 II, 816, 1451).

5) C. 1945 I, 1348. 6) Journ. chem. Soc. London 1945, 445.

(Chipault⁷) nehmen einen Radikalmechanismus an, der zunächst an der Methylengruppe zwischen 2 Doppelbindungen einsetzt und über 3 miteinander in Resonanz befindliche Radikale, davon 2 mit konjugierten Dien-Strukturen, verläuft.

Eigene ausgedehnte Versuche an Ölfilmen der Linol- und Linolensäureester hatten gezeigt, daß Ester und Sauerstoff in stöchiometrischen Verhältnissen miteinander reagieren⁸), daß die Primärperoxyde zweifellos keine Hydroperoxyde sind, da sie mit Bleitetraacetat keinen Sauerstoff entwickeln⁹), und daß anders als beim konjugierten Trien-System des Eläostearinsäureesters zunächst eine niedrigviscose Oxydationsstufe entsteht¹⁰). Diese Versuchsergebnisse sprechen also für die Absättigung von Doppelbindungen durch Sauerstoff und gegen die Entstehung von Hydroperoxyden und konjugierten Dien-Systemen im ersten Oxydationsstadium.

Die an Ölfilmen gewonnenen Ergebnisse, die eine starke Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen (Temperatur, Belichtung, Unterlage) gezeigt hatten, wurden in langjährigen, vielfach wiederholten Versuchsreihen präparativ an der Autoxydation größerer Estermengen nachgeprüft. Während die meisten bisher über dieses Gebiet erschienenen Mitteilungen sich auf die Untersuchung der ersten Teilreaktion beschränkten, wurde nun der Versuch unternommen, den gesamten Autoxydationsvorgang durch Zerlegung in stöchiometrische Teilvorgänge und Herausarbeitung der entsprechenden Verbindungen der chemischen Bearbeitung experimentell zugänglich zu machen. Diese Versuche wurden durch die Ergebnisse der Grignard-Analyse¹¹) und der gravimetrischen Analyse der Autoxydation¹⁰) ermutigt, die aus dem Verlauf der Reaktionskurven die Entstehung von definierten O₂- und O₄-Stufen wahrscheinlich gemacht hatten. Die Versuche wurden zunächst mit Estern der Linol- und Linolensäure unternommen, die über die Brom-Addukte aus natürlichen Säuregemischen herausgearbeitet waren. Da bei der Entbromierung stets teilweise Isomerisierung der ungesättigten Säuren erfolgt, besaßen diese Versuchsergebnisse nur eingeschränkte Geltung. Später gelang es, die O₄-Stufe auch aus den autoxydierten ursprünglichen Estergemischen, die durch Umesterung natürlicher Glyceride dargestellt waren, herauszuarbeiten. Beide Versuchsreihen zeitigten die gleichen Ergebnisse.

Linolsäure-methylester, C₁₉H₃₄O₂, aus Mohn- und Sojabohnenöl blieb bei der Behandlung mit Sauerstoff in Übereinstimmung mit seinem am Ölfilm festgestellten viscosimetrischen Verhalten zunächst dünnflüssig und zeigte erst nach Aufnahme von etwa 2 Sauerstoffatomen je Mol. eine Zähigkeitszunahme und Schäumen. Nach der Absorption von etwa 3 Sauerstoffatomen je Mol., wobei noch keine nennenswerten Mengen an Kohlendioxyd und von flüchtigen Spaltprodukten entstanden, konnte kein unveränderter Linolsäureester mehr durch Hydrierung zum Stearinsäureester nachgewiesen werden. Beim Verdünnen des Autoxydationsproduktes mit leichtsiedendem Petroläther setzte sich ein viscoser, fast farbloser Anteil ab, der in oftmals wiederholten Versuchen stets der Analysenformel C₁₉H₃₄O₈ entsprach, also durch Anlage von 2 Mol. Sauerstoff an 1 Mol. Ester entstanden war.

Als nun Mohnöl durch Umesterung in Methanollösung in Gegenwart geringer Mengen Natriummethylat in das Methylestergemisch verwandelt und letzteres in gleicher Weise mit Sauerstoff behandelt und aufgearbeitet wurde,

⁷) Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 833 [1947]. ⁸) B. **75**, 203 [1942]. ⁹) B. **77**, 70 [1944].

¹⁰) B. **75**, 331 [1942]. ¹¹) B. **75**, 1164 [1942].

entsprach der in Petroläther unlösliche Anteil in seinen Eigenschaften und der Analyse völlig der obigen O_4 -Stufe. Das Autoxydationsprodukt zeigte peroxydisches Verhalten, indem es beim Erhitzen stark auf siedete, wobei die heftige Zersetzung auch ohne weiteres Erhitzen spontan weiterging.

Nach Befreiung der O_4 -Verbindung von sehr geringen Mengen saurer Anteile mittels wäßriger Natriumcarbonat-Lösung wurde versucht, durch die bekannten Abwandlungen die Funktionen der 4 angelagerten Sauerstoffatome festzustellen (siehe die Tafel 1). Diese Bestimmungen sind mit den früher wiederholt gekennzeichneten Unsicherheiten behaftet, indem die gleiche funktionelle Gruppe mehrmals erfaßt werden kann, z. B. die Peroxydgruppe gleichzeitig als peroxydischer Sauerstoff, Carbonyl und aktiver Wasserstoff.

Katalytisch erregter Wasserstoff reagierte langsam mit der O_4 -Stufe $C_{19}H_{34}O_6$, die dabei unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff in 74 Std. unter gleichzeitiger Abspaltung von 1 Mol. Wasser und Verschwinden der Peroxydreaktion in ein Reduktionsprodukt $C_{19}H_{34}O_5$ übergeführt wurde. Da hierbei keine Anlagerung von Wasserstoff an eine etwa noch vorhandene Doppelbindung eintrat, war also die ursprüngliche O_4 -Stufe gesättigt. In Übereinstimmung mit früheren eigenen und fremden Untersuchungsbefunden hatten bei der Autoxydation des Linolsäureesters 2 Mol. Sauerstoff beide Doppelbindungen additiv abgesättigt.

Im Reduktionsprodukt $C_{19}H_{34}O_5$ konnten mittels der gleichen analytischen Untersuchungen wie bei der O_4 -Stufe nach Entfernung der peroxydischen Gruppen die echten funktionellen Gruppen erfaßt werden. Die Tafel 1 gibt die gefundenen Werte für die O_4 -Stufe und ihr Hydrierprodukt in Äquivalenten je Mol. wieder.

Tafel 1. Funktionelle Gruppen der O_4 -Stufe des Linolsäure-methylesters und ihres Hydrierungsproduktes.

Analyt. Formel	Peroxyd	Hydroxyl	Carbonyl	Ester
$C_{19}H_{34}O_6$	0.82	1.96	1.93	1.74
$C_{19}H_{34}O_5$	0.00	1.08	0.87	1.51

Die Zahlen der Tafel erlauben folgende bemerkenswerte Schlußfolgerungen: 1.) Von den beiden angelagerten Sauerstoffmolekülen ist eines als Peroxydgruppe vorhanden, das zugleich die Ursache des hohen scheinbaren OH- und CO-Gehaltes ist. 2.) Ein Sauerstoffatom dieser Peroxydgruppe wird bei der katalytischen Hydrierung abgespalten. 3.) Bei der Autoxydation entstehen entweder neue echte Estergruppen oder möglicherweise funktionelle Gruppen, die bei der alkalischen Spaltung Estergruppen vortäuschen.

Die früheren Autoxydationsversuche am Ölfilm des aus festem Hexachlorid regenerierten Linolensäure-methylesters $C_{19}H_{32}O_2$ hatten für die ersten beiden Reaktionsstufen den gleichen, nur viel schneller erfolgenden Ablauf ergeben wie für den Linolsäureester, so daß der 3. Doppelbindung nur eine stark auflockernde Wirkung zukam. Die präparative Autoxydation größerer Ester Mengen bestätigte diese Schlußfolgerung. Unter genau den gleichen Versuchsbedingungen wie aus Linolsäureester wurde auch aus Linolen-

säureester nach Verbrauch von etwa 3 Sauerstoffatomen je Mol. ein petrolätherunlösliches, ziemlich zähes Autoxydationsprodukt $C_{19}H_{32}O_6$ erhalten. Die Absorption von insgesamt 2 Mol. katalytisch durch Palladiumschwarz erregtem Wasserstoff erfolgte in 2 Phasen sehr verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit. Zunächst wurde innerhalb 3 Stdn. eine Doppelbindung abgesättigt zum Dihydrid $C_{19}H_{34}O_6$, das noch stark peroxydische Reaktion zeigte und das möglicherweise mit der O_4 -Stufe des Linolsäureesters (s. oben) identisch ist. Dann erfolgte erheblich langsamer, innerhalb 69 Stdn., unter Verbrauch eines zweiten Mols. Wasserstoff die Weghydrierung eines Sauerstoffatoms zur Verbindung $C_{19}H_{34}O_5$, die keinerlei peroxydische Reaktion mehr gab. Die Tafel 2 gibt die funktionellen Gruppen der O_4 -Stufe und ihres 2. Hydrierproduktes in Äquivalenten je Mol. Ester wieder:

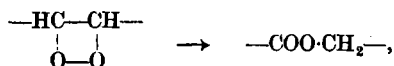
Tafel 2. Funktionelle Gruppen der O_4 -Stufe des Linolensäure-methylesters und ihres 2. Hydrierungsproduktes.

Analysenformel	Peroxyd	Hydroxyl	Carbonyl	Ester
$C_{19}H_{32}O_6$	0.86	1.98	1.82	1.78
$C_{19}H_{34}O_5$	0.0	0.94	0.83	1.78

Die Tafel und der Hydrierungsverlauf gestatten folgende Schlußfolgerungen: 1.) Bei der Autoxydation des Linolensäureesters sättigen 2 Mol. Sauerstoff 2 Doppelbindungen ab, wobei eine Peroxydgruppe nachweisbar ist, die stark erhöhte Hydroxyl- und Carbonylwerte vortäuscht. 2.) 1 Mol. katalytisch erregter Wasserstoff hydriert schnell die 3. noch intakte Doppelbindung der O_4 -Stufe, ein 2. Mol. Wasserstoff spaltet dann erheblich langsamer 1 Sauerstoffatom der Peroxydgruppe als Wasser ab. 3.) Mit dem Fortschreiten der Autoxydation ist, ebenso wie beim Linolsäureester, ein erhebliches Anwachsen des Estergehalts verbunden.

Linol- und Linolensäureester zeigen also bei der Autoxydation zur O_4 -Stufe bei stark verschiedener Autoxydationsgeschwindigkeit ein völlig gleichartiges Verhalten und beide O_4 -Stufen werden durch Hydrierung in Reduktionsprodukte der gleichen Analysenformel $C_{19}H_{34}O_5$ übergeführt.

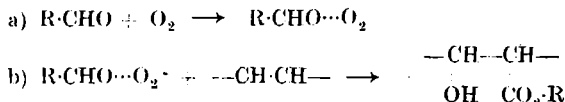
Die auffallendste Erscheinung der beschriebenen Versuchsreihen ist das starke Anwachsen des Estergehalts im Verlauf der Autoxydation. Falls echte Estergruppierungen gebildet sind, bestehen 2 Möglichkeiten ihrer Entstehung. Entweder vermögen sich Äthylenperoxyde unter Zerreißung der Kohlenstoffkette in Estergruppierungen umzulagern:



oder aber es lagern sich aldehydische Bruchstücke der Sauerstoffbehandlung oxydierend im gleichen Mechanismus, wie es bei der durch Benzaldehyd katalysierten Autoxydation von Olefinen durch W. Treibs und L. Schulz¹²⁾ nach-

¹²⁾ B. 77, 377 [1944]; B. 80, 214 [1947].

gewiesen werden konnte, an Doppelbindungen der beiden Ölsäureester an zu Monoestern von Glykolen:



Zur vorläufigen Prüfung dieser Möglichkeit wurden mit L. Schulz einerseits Linolensäure- andererseits Eläostearinsäure-methylester gemeinsam mit der 5-fachen Benzaldehydmenge in der früher¹²⁾ beschriebenen Weise bis zum Auftreten größerer Mengen krystallisierter Benzoesäure mit Sauerstoff behandelt, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird. In den Reaktionsprodukten konnten die gesuchten Glykolmonoester und zwar aus Linolensäureester in einer Menge von 0.21 Äquiv. je Mol., aus Eläostearinsäureester in einer Menge von 0.29 Äquiv. je Mol. festgestellt werden, womit zwar noch nicht der Beweis geführt, wohl aber die Möglichkeit gegeben ist, daß der Esterzuwachs bei der Autoxydation der Linolen- und Linolsäureester die gleiche Ursache hat.

Beschreibung der Versuche.

Die Ölsäureester wurden entweder in einem hohen Glasgefäß, das 4 Glaskugeln zum Zweck besserer Gasverteilung und Durchwirbelung trug, mittels einer am Boden angebrachten Glasfritte 33cG2 (Schott und Gen., Jena) mit feinverteiltem Sauerstoff behandelt, oder in der Ente mit Sauerstoff geschüttelt. Die Autoxydationsprodukte wurden mit der 20-fachen Petroläthermenge vom Sdp. 35–45° unter Eiskühlung versetzt. Die am Boden abgeschiedenen schwerlöslichen Anteile wurden bei Zimmertemperatur wiederholt mit kleinen Petroläthermengen durchgeschüttelt und schließlich i. Vak. von noch anhaftendem Lösungsmittel befreit. Der Peroxydgehalt der Autoxydationsprodukte wurde durch Titration des aus Eisessig-Jodwasserstoff-Lösung (4:1) in 20 Stdn. ausgeschiedenen Jods mittels $n/_{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ermittelt, der aktive Wasserstoff wie üblich nach Zerewittinoff in Dioxanlösung, der Carbonylgehalt durch wiederholtes Erhitzen mit überschüss. alkohol. Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung und jeweilige Titration des in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoffs (Indicator: Bromphenolblau) und der Estergehalt durch 3-stdg. Verseifen mit überschüss. alkohol. $n/_{2}$ KOH und Rücktitration mittels $n/_{2}$ H_2SO_4 .

O_4 -Stufe des Linolsäure-methylesters: 30 g Linolsäure-methylester, aus Mohn- oder Sojaöl dargestellt, absorbierten bei 22° in 215 Stdn. 3 g Sauerstoff (etwa 2 Atome je Mol.). Bei weiterer Sauerstoffbehandlung wurde der bis dahin dünnflüssige Ester schnell zähflüssig und schäumte stark. In einer vorgeschalteten Baryt-Lösung schied sich nunmehr Bariumcarbonat aus als Zeichen des beginnenden Abbaus. Nach Aufnahme von 4.5 g Sauerstoff (etwa 3 Atome je Mol.) in insgesamt 260 Stdn. wurde das blaßgelbe, sehr viscose Reaktionsprodukt mit Petroläther behandelt. Petrolätherunlöslicher Anteil (17 g): d_4^{20} 1.0505, n_D^{20} 1.47557. Bestimmung der funktionellen Gruppen s. oben und Tafel 1.

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (358.5)	Ber. C 63.66	H 9.56
	Gef. .. 64.03, 63.52, 63.82, 63.98	.. 9.35, 9.42, 9.17, 9.54.

250 g Mohnöl wurden durch Umestern in 1 l Methanol, in dem 1 g Natrium gelöst war, in die Methylester der Gesamtsäuren übergeführt, die durch Vak.-Destillation gereinigt wurden. 100 g des Estergemisches nahmen bei der gleichen Autoxydation wie oben beschrieben in 200 Stdn. 9 g Sauerstoff auf und schieden bei der Petrolätherbehandlung 35 g viscoses Produkt ab, das in den Eigenschaften und der Analyse völlig mit dem Autoxydationsprodukt aus Linolsäure-methylester übereinstimmte.

Hydrierung der O_4 -Stufe: 3.58 g ($1/_{100}$ Mol) in 35 ccm reinem Aceton absorbierten i. Ggw. von 0.4 g Palladiummohr in 74 Stdn. 250 ccm Wasserstoff. Wurde die Hydrierung

in Benzin vorgenommen, so kam die Absorption infolge von Wasserabscheidung schnell zum Stillstehen. Das Hydrierungsprodukt war ziemlich zäh und fast farblos; d_4^{20} 1.0348, n_D^{20} 1.47047.

$C_{19}H_{34}O_5$ (342.5) Ber. C 66.61 H 10.01 Gef. C 67.01, 66.84 H 9.91, 9.89.

O₄-Stufe des Linolensäure-methylesters: 30 g Linolensäure-methylester, der über das Hexabromid aus Leinöl gewonnen war, nahmen bei 25° in 95 Stdn. 3 g Sauerstoff auf, wurden dann bei weiterer Behandlung schnell zäh und schäumten stark. Nach 115 Stdn. waren 4.1 g Sauerstoff absorbiert. Das gelbe, zähe Reaktionsprodukt (d_4^{20} 0.9928, n_D^{20} 1.47780) wurde mit Petroläther in einen unlöslichen, sehr zähen, gelben (15 g) und einen löslichen, schwächerviscosen (19 g) Anteil geschieden. Petrolätherunlöslicher Anteil: d_4^{20} 1.0698, n_D^{20} 1.48362.

$C_{19}H_{32}O_6$ (356.4) Ber. C 64.02 H 9.05 Gef. 63.72, 64.23 H 8.91, 9.12.

Hydrierung der O₄-Stufe: a) 3.56 g ($1/100$ Mol) absorbierten in 35 ccm reinem Aceton i. Ggw. von 0.4 g Palladiumschwarz 250 ccm Wasserstoff. Das zähe Reduktionsprodukt („Dihydrid“) schied aus Jodwasserstoff schnell Jod ab.

$C_{19}H_{34}O_6$ (358.5) Ber. C 63.66 H 9.56

Gef. „ 64.03, 64.05, 63.92 „ 9.35, 9.28, 9.73.

b) 3.58 g ($1/100$ Mol) des Dihydrids $C_{19}H_{34}O_6$ nahmen bei der weiteren Hydrierung unter den gleichen Bedingungen innerhalb 69 Stdn. nochmals 250 ccm Wasserstoff auf. Das Reduktionsprodukt zeigte keine peroxydischen Reaktionen mehr; d_4^{20} 1.0387, n_D^{20} 1.4686.

$C_{19}H_{34}O_5$ (342.5) Ber. C 66.61 H 10.01

Gef. „ 66.23, 66.42 „ 9.97, 9.82.

81. Hans Schmidt: Über eine neue Gruppe von organischen Phosphorverbindungen.

[Aus dem Wissenschaftlich-chemischen Laboratorium der Bayer-Forschungsstätten Wuppertal-Elberfeld.]

(Eingegangen am 15. August 1947.)

Aus Aminen, Ketonen bzw. Aldehyden und Unterphosphoriger Säure entsteht eine bisher unbekannte Gruppe von organischen Phosphorverbindungen, die α -Alkyl(aryl)amino-alkyl-phosphinigen Säuren $R \cdot NH \cdot C(R')(R'') \cdot PH(O) \cdot OH$.

Beim Verfolgen einer zufälligen Beobachtung, die ich bei Arbeiten über Phosphorverbindungen machte, kam ich zur Auffindung einer neuen Reaktion, welche die leichte Einführung des Phosphorrestes in eine große Anzahl von organischen Verbindungen ermöglicht¹⁾. Die neuen Verbindungen bilden sich, wenn man Unterphosphorige Säure, primäre Amine und Ketone oder Aldehyde aufeinander einwirken läßt. Man kann die drei Komponenten zusammenbringen und stehen lassen oder erwärmen, oder zunächst das unterphosphorigsaure Salz desamins herstellen und dieses mit dem Keton bzw. Aldehyd in Reaktion bringen. Im Falle des Einsatzes eines Aldehyds ist es mitunter auch zweckmäßig, zunächst die Schiffsche Base mit dem Amin herzustellen und dann auf diese Unterphosphorige Säure einwirken zu lassen. Präparativ am leichtesten sind die Verbindungen der Ketone zugänglich; besonders Aceton eignet sich sehr gut.

Von den unterphosphorigsauren Salzen der Amine sind die Produkte dadurch unterschieden, daß sie durch Alkalilauge nicht unter Abscheidung des

¹⁾ I. G. Farbenindustrie A. G., Dtsche. Pat.-Anm. J 71284 u. J 71713 IVc/12o vom 8.1.1942 u. 6.3.1942.