

### Hydrolyse des 3.5-Methylen-*d*-xylose-carbonats-(1.2) mit Bariumhydroxyd-Lösung.

1.88 g Methylen-xylose-carbonat (II) werden in 100 ccm warmem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt. Die Lösung wird während der Hydrolyse auf 50° gehalten und gerührt. Man tropft in dem Maße  $n/3$  Ba(OH)<sub>2</sub> zu, wie die Rotfärbung verschwindet; es scheidet sich sofort Bariumcarbonat ab. Die Reaktion ist nach 1.5–2 Stdn. beendet, wobei nicht ganz die ber. Menge Barytlauge zum Verbrauch gelangt. Nach dem Entfernen des Bariumcarbonats und Eindampfen i. Vak. werden 1.6 g (98% d. Th.) sirupöser Monomethylenzucker erhalten. Die Umsetzung mit Benzylphenylhydrazin ergab 52% d. Th. an Benzylphenylhydrazon der Monomethylenxylose vom Schmp. 163° und der spez. Drehung  $-82^\circ$  (in Pyridin).

2.58 g des Monomethylenzuckers wurden mit Quecksilberoxyd oxydiert und lieferten aus 2.3 g des entstandenen Säuresirups nach mehrwöchigem Stehenlassen 0.38 g (15% d. Th.) Monomethylen-xylonsäure-lacton vom Schmp. 195° und  $[\alpha]_D: +74^\circ$  (in Wasser).

1.6 g des Monomethylenzuckers wurden nach C. S. Hudson und H. S. Isbell<sup>19)</sup> mit Brom und Bariumbenzoat oxydiert und ergaben 1.5 g Säuresirup. Dieser wurde mit Phenylhydrazin umgesetzt und lieferte 0.7 g (30% d. Th.) weiße, glänzende Blättchen (aus Butanol) der Monomethylen-xylonsäure, die bei 159° (Zers.) schmolzen. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Tetrahydrofuran und warmem Butanol, schwer in Benzol, Petroläther, Cyclohexan und Äther.

$C_{12}H_{10}O_5N_2$  (268.3) Ber. C 53.71 H 6.01 N 10.44 Gef. C 53.97 H 5.91 N 10.32.

$[\alpha]_D^{20}: -0.74^\circ \times 10/2 \times 0.2109 = -17.5 \pm 0.3^\circ$  (in Wasser).

$[M]_D: -17.5 \times 268/100 = -46.9^\circ$ .

## 2. Otto Th. Schmidt und Hans Heiss: Dimethylen-*d*-gluconsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. Juni 1948.)

In der Dimethylen-gluconsäure sind die Methylengruppen an den Oxygruppen 2 bis 5 gebunden; die 6-Stellung ist frei. Dies ergibt sich daraus, daß die Verbindung in 6-Methyl-gluconsäure und in Dimethylen-zuckersäure, deren Konstitution bekannt ist, umgewandelt werden kann.

Vor kurzem haben amerikanische Autoren<sup>1,2)</sup> über die Konstitutionsaufklärung der Dimethylen-*d*-gluconsäure<sup>3)</sup> berichtet. Auch wir haben diese Frage bearbeitet<sup>4)</sup> und sind teils durch die gleichen Umsetzungen wie die amerikanischen Forscher, teils durch andere zum gleichen Ergebnis gelangt wie diese.

B. Tollens hatte die Vermutung geäußert, daß Dimethylen-gluconsäure, die ja eine freie Carboxylgruppe besitzt, die Methylengruppen in 3.4.5- und 6-Stellung und die unbesetzte Oxygruppe in 2-Stellung enthalte. Wir beobachteten, daß man Dimethylen-gluconsäure nicht nur nach dem Verfahren von Tollens aus gluconsaurem Kalk, sondern ebensogut aus Gluconsäure- $\gamma$ -lacton darstellen kann. Deshalb hielten auch wir es zunächst für wahrscheinlich, daß eine Methylengruppe in 5.6-Stellung eingetreten sei und suchten

<sup>19)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2227 [1929].

<sup>1)</sup> C. L. Mehlretter, R. L. Mellies, C. E. Rist u. G. E. Hilbert, Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 2130 [1947].

<sup>2)</sup> M. Zief u. A. Scattergood, Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 2132 [1947].

<sup>3)</sup> W. Henneberg u. B. Tollens, A. **292**, 31 [1895].

<sup>4)</sup> Unsere Arbeit wurde in den Jahren 1944/45 durchgeführt. Der eine von uns (Sch.) hat in „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946“ (FIAT Review), Organ. Chemie, die Ergebnisse mitgeteilt.

zu entscheiden, ob die 2-, 3- oder 4-Stellung in der Dimethylen-gluconsäure frei ist. Wir methylierten den Methyl ester der Säure und spalteten aus dem erhaltenen Monomethyl-dimethylen-gluconsäuremethyl ester die Ester- und Methylengruppen ab. Diese Hydrolyse mit 2 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasserdampf bereitet hier keine Schwierigkeiten, weil die Gluconsäure diese Behandlung ohne Schädigung erträgt<sup>5)</sup>. Wir gelangten so zu einer Monomethyl-gluconsäure, deren Phenylhydrazid (I) wir mit den Phenylhydraziden der 2-Methyl- und 3-Methyl-gluconsäure (III und IV) verglichen. Weder die 4-Methyl-gluconsäure noch ihr Phenylhydrazid sind bekannt. Da aber 4-Methyl-*d*-mannonsäure beschrieben ist<sup>6)</sup>, wandelten wir unsere Monomethyl-gluconsäure mit Hilfe von Chinolin in ein Gemisch von Methyl-gluconsäure und -mannonsäure um und stellten die Phenylhydrazide dar, die sich leicht trennen ließen. Das so erhaltene Phenylhydrazid der Monomethyl-mannonsäure (II) verglichen wir mit dem der 4-Methyl-mannonsäure (V). Die nachstehende Tafel zeigt, daß die 3 verglichenen Phenylhydrazide verschieden sind von den aus Dimethylen-gluconsäure gewonnenen.

Nach diesen Ergebnissen stellten wir aus 6-Methyl-*d*-glucose<sup>7)</sup> die Säure und deren Phenylhydrazid (VI) dar. Dieses erwies sich als identisch mit dem Phenylhydrazid unserer Monomethyl-gluconsäure (I). Diese Feststellung beweist, daß in der Dimethylen-gluconsäure die 6-Stellung frei ist und daß die beiden Methylengruppen an den Oxygruppen 2 bis 5 haften.

Tafel. Phenylhydrazide von Methylgluconsäuren und Methylmannonsäuren.

	Verbindung	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$
I	Phenylhydrazid der Monomethyl-gluconsäure aus Dimethylen-gluconsäure	143°	+1.5°
II	Phenylhydrazid der Monomethyl-mannonsäure aus Dimethylen-gluconsäure	178°	-3.5°
III	Phenylhydrazid der 2-Methyl-gluconsäure <sup>8)</sup>	169°	+8.5°
IV	„ „ 3-Methyl-gluconsäure <sup>9)</sup>	140—141°	-1.7°
V	„ „ 4-Methyl-mannonsäure <sup>6)</sup>	147—148°	+10°
VI	„ „ 6-Methyl-gluconsäure	142—143°	+14.2°

Zu dem gleichen Ergebnis führte die Oxydation der Dimethylen-gluconsäure (VII) zur Dimethylen-zuckersäure (VIII). Diese Verbindung ist von W. N. Haworth<sup>10)</sup> sowohl aus saurem zuckersaurem Kalium durch Methylenierung, wie auch aus Dimethylen-sorbit (IX) durch Oxydation gewonnen worden. Der Dimethylester unserer Dimethylen-zuckersäure ist identisch mit dem nach Haworth dargestellten. Da kurz darauf die Konstitution des Dimethylen-sorbit, der zur Darstellung der Dimethylen-zuckersäure gedient hatte, im

<sup>5)</sup> Vergl. dagegen das Verhalten der Dimethylen-xylose (O. Th. Schmidt u. G. Nieswandt, vorstehende Mitteil.).

<sup>6)</sup> O. Th. Schmidt, C. C. Weber-Molster u. H. Hauss, B. 76, 339 [1943].

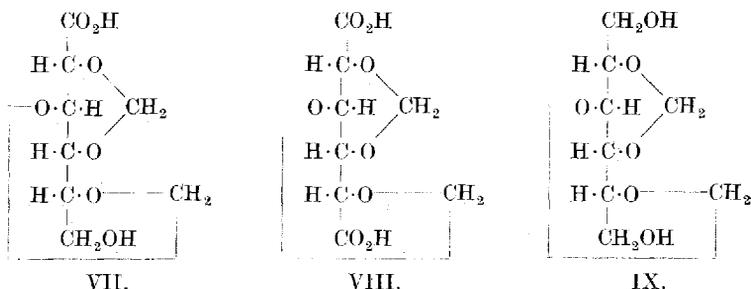
<sup>7)</sup> B. Helferich u. I. Becker, A. 440, 13 [1924].

<sup>8)</sup> Unveröffentlicht.

<sup>9)</sup> O. Th. Schmidt u. A. Simon, Journ. prakt. Chem. [2] 152, 197 [1939].

<sup>10)</sup> W. N. Haworth, W. G. M. Jones, M. Stacey u. L. F. Wiggins, Journ. chem. Soc. London, 1944, 61.

Sinne der Formel IX aufgeklärt worden ist<sup>11)</sup>, besitzt die Dimethylen-gluconsäure von W. Henneberg und B. Tollens<sup>3)</sup> die Formel VII.



### Beschreibung der Versuche.

Dimethylen-*d*-gluconsäure (VII) aus Gluconsäure- $\gamma$ -lacton. In ein Gemisch von 10 g Gluconsäure- $\gamma$ -lacton und 30 ccm 40-proz. Formalin-Lösung wird bei 0° 5 Stdn. Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung bleibt 6 Tage bei 0° stehen; nach einem weiteren Tag Stehenlassen i. Vak.-Exsiccator über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure ist ein Krystallbrei entstanden. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser beträgt die Ausbeute 9 g (75% d.Th.); Schmp. 220°<sup>12)</sup>.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +0.31^{\circ} \times 5/1 \times 0.03403 = +45.6 \pm 1.5^{\circ} \text{ (Wasser)}^{13)}$$

Für die folgenden Versuche haben wir Dimethylen-gluconsäure nach den Angaben von Tollens<sup>3)</sup> aus gluconsaurem Calcium dargestellt und immer spez. Drehungen von etwa +47° erhalten.

Dimethylen-gluconsäure-methylester: 10 g feingepulverte Dimethylen-gluconsäure werden mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet und bei Zimmertemperatur mit einer äther. Diazomethan-Lösung aus 10 g Nitrosomethylharnstoff übergossen. Die Umsetzung vollzieht sich ohne wahrnehmbare Auflösung der Verbindung. Nach Stehenlassen über Nacht wird abfiltriert und aus dem Rückstand der Ester mit warmem Aceton herausgelöst. Der ungelöste Teil wird ein zweites Mal ebenso mit Diazomethan behandelt. Die vereinigten Acetonlösungen werden eingedampft; der rohe Ester wird mehrmals aus absol. Äthanol umkrystallisiert. Ausb. 9 g (85% d.Th.); farblose, derbe Krystalle, die bei 151° schmelzen und in Wasser leicht, in Aceton etwas schwerer und in Methanol und Äthanol in der Kälte ziemlich schwer löslich sind.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_7$  (234.2) Ber. C 46.15 H 6.03  $\text{OCH}_3$  13.25 Gef. C 46.15 H 6.18  $\text{OCH}_3$  13.36.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +1.55^{\circ} \times 5/1 \times 0.1999 = +38.8 \pm 0.4^{\circ} \text{ (Wasser); } [\alpha]_{\text{D}}^{20}: 0.41^{\circ} \times 5/1 \times 0.1433 = +13.8 \pm 0.3^{\circ} \text{ (Methanol).}$$

Monomethyl-dimethylen-gluconsäure-methylester: 10 g Dimethylen-gluconsäure-methylester werden in der gerade ausreichenden Menge trockenem Aceton gelöst und mit 25 ccm Methyljodid und 10 g Silberoxyd 6–8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierauf wird abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird scharf getrocknet und wiederum in der gleichen Weise methyliert. Die Acetonlösung hinterläßt einen Sirup, der über Nacht krystallisiert. Zur Umkrystallisation wird in warmem Chloroform gelöst und bis zur Trübung Tetrachlorkohlenstoff zugefügt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren werden 7.5 g (70% d.Th.) farblose Prismen erhalten, die bei 116° schmelzen. Die Verbindung löst sich gut in Wasser und in warmem Aceton, Methanol, Äthanol und Chloroform, schwer in Essigester, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (248.2) Ber. C 48.38 H 6.49  $2\text{OCH}_3$  25.00 Gef. C 48.63 H 6.53  $2\text{OCH}_3$  24.84.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +0.86^{\circ} \times 2/1 \times 0.0511 = +33.6 \pm 0.5^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Hydrolyse der Dimethylen-gluconsäure und des Monomethyl-dimethylen-gluconsäure-methylesters: Eine Lösung von 2.2 g (0.01 Mol) Dimethylen-glucon-

<sup>11)</sup> W. C. M. Jones u. L. F. Wiggins, Journ. chem. Soc. London 1944, 364.

<sup>12)</sup> Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

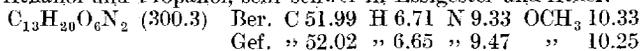
<sup>13)</sup> Henneberg u. Tollens geben +41.6° an.

säure in 50 ccm 2 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde unter Einleiten von Wasserdampf so lange destilliert, bis im Destillat kein Formaldehyd mehr nachzuweisen<sup>14)</sup> war. Zur Bestimmung der quantitativ entstandenen Gluconsäure wurde die Drehung des Natriumsalzes (+10.3°)<sup>15)</sup> gemessen. Dazu wurden 2.00 ccm der wieder genau auf 50 ccm gebrachten Hydrolysenlösung mit 2.3 ccm 2 *n* NaOH  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, mit 0.2 ccm *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, mit Wasser zu 5.0 ccm aufgefüllt und polarimetriert. Die Konzentration an Natriumsalz betrug  $2.20 \times 2 \times 218/50 \times 220 = 0.0872$  g in 5 ccm.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +0.19^{\circ} \times 5 / 1 \times 0.0872 = +10.9 \pm 0.5^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

In der gleichen Weise wurden 5 g Monomethyl-dimethylen-gluconsäure-methylester mit 50 ccm 2 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, bis (nach etwa 6 Stdn.) der Nachweis auf Formaldehyd negativ war. Die Lösung wurde darauf mit Bariumhydroxyd genau von Schwefelsäure befreit und eingedampft. Es wurden 3.8 g (84% d.Th.) sirupöse Monomethyl-gluconsäure erhalten.

Phenylhydrazid der 6-Methyl-d-gluconsäure (I und VI): 3.5 g der vorstehenden Säure wurden mit 6 ccm Wasser und 1.5 g Phenylhydrazin  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Die rotbraune Lösung wurde verdünnt, mit Tierkohle aufgeköcht und dann i. Vak. eingedampft. Der Rückstand erstarrte im Exsiccator zu einem Krystallbrei, wurde gut mit Essigester verrieben und mehrmals aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Farblose, lanzettförmige Krystalle, die bei 143° schmelzen; leicht löslich in Wasser und Aceton, schwerer in Äthanol und Propanol, sehr schwer in Essigester und Äther.



$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +0.75^{\circ} \times 2 / 1 \times 0.1083 = +13.8 \pm 0.3^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

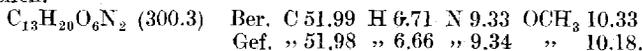
5 g 6-Methyl-glucose<sup>7)</sup> oxydierten wir mit Bariumhypoiodit nach dem Verfahren von W. F. Göbcl<sup>16)</sup> und stellten aus der erhaltenen sirupösen Säure das Phenylhydrazid in der oben beschriebenen Weise dar. Die Krystallform und Löslichkeit stimmten mit den entsprechenden Eigenschaften des oben beschriebenen Phenylhydrazids überein; Schmp. 142–143°.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +0.27^{\circ} \times 5 / 1 \times 0.0947 = +14.2 \pm 0.5^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Der Misch-Schmp. der beiden Präparate lag bei 142–143°.

Epimerisierung<sup>17)</sup> der 6-Methyl-gluconsäure; Phenylhydrazid der 6-Methyl-d-mannonsäure (II): 3 g 6-Methyl-gluconsäure (aus Dimethylen-gluconsäure) wurden in wenig Wasser gelöst, mit 3.5 ccm Chinolin versetzt und im Ölbad, nachdem das Wasser verdampft war, 45 Min. auf 140° erhitzt. Hierauf wurde mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt, 6 g krystallisiertes Bariumhydroxyd zugefügt und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Hauptmenge des Chinolins wurde ausgeäthert, der Rest durch Wasserdampfdestillation entfernt. Nach Beseitigung der Barium-Ionen mit Schwefelsäure wurde zum Sirup eingedampft.

Der Sirup wurde mit 1.3 g Phenylhydrazin in 5.5 ccm Wasser umgesetzt. Beim wiederholten Umkrystallisieren des erhaltenen rohen Hydrazid-Gemischs aus absol. Alkohol wurde zuerst das beträchtlich schwerer lösliche 6-Methyl-mannonsäure-phenylhydrazid rein isoliert. Es bildet, aus *n*-Propanol umkrystallisiert, farblose prismatische Tafeln, die bei 178° schmelzen. In Wasser löst es sich in der Kälte, in den Alkoholen erst in der Hitze gut, in Aceton und Essigester auch heiß schwer; in Äther, Benzol und Cyclohexan ist es unlöslich.



$$[\alpha]_{\text{D}}^{20}: -0.09^{\circ} \times 2 / 1 \times 0.5100 = -3.5 \pm 0.7^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Aus den alkohol. Mutterlängen wurde nach dem Einengen das Phenylhydrazid der 6-Methyl-gluconsäure gewonnen, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol konstant bei 142–143° schmolz und in Wasser  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +13.8^{\circ}$  zeigte.

Dimethylen-zuckersäure (VIII): 2.2 g Dimethylen-gluconsäure werden in 400 ccm Wasser mit 1.1 g Kaliumhydroxyd und 2.2 g Kaliumpermanganat 25 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Vom Mangandioxyd wird abfiltriert und überschüss. Perman-

<sup>14)</sup> Nach E. Rimini, Bull. Soc. chim. France [3] 20, 896 [1898] und S. B. Schryver, Proc. Roy. Soc. 82, 226 [1910].

<sup>15)</sup> O. E. May, S. M. Weisberg u. H. T. Herrick, C. 1930, I, 2389.

<sup>16)</sup> Journ. biol. Chem. 72, 809 [1927].

<sup>17)</sup> F. Fischer, B. 23, 799 [1890].

genat mit Schwefliger Säure entfärbt. Darauf wird mit Schwefelsäure gerade lackmus-sauer gemacht, über Talkum filtriert und zum Sirup eingedampft. Der gut getrocknete Sirup, der noch z.Tl. dimethylenzuckersaures Kalium enthält, wird mit 50 cem 1-proz. methanol. Chlorwasserstoffsäure 6 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt und noch warm vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. Der Ester krystallisiert beim Abkühlen der Lösung; aus Methanol 1.4 g (61% d.Th.) vom Schmp. 157°.

$$[\alpha]_D^{20}: +1.32^{\circ} \times 2 / 1 \times 0.0779 = +33.8^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Ein nach den Angaben von H a w o r t h <sup>10</sup>) durch Methylenierung von saurem zucker-saurem Kalium und anschließende Veresterung dargestelltes Vergleichspräparat schmolz ebenfalls bei 157°. Misch-Schmp. der beiden Dimethylester 157°.

### 3. Harry Schmidt: *p*-Menthen-(8,9)-diol-(1,2), ein Autoxydationsprodukt des Limonens.

[Aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.G., Miltitz b. Leipzig.]

(Eingegangen am 6. Juli 1948.)

Limonen liefert bei der Einwirkung von Sauerstoff neben Carveol und Carvon als krystallisiertes Autoxydationsprodukt *p*-Menthen-(8,9)-diol-(1,2), dessen Konfiguration mit dem von H. Meerwein beschriebenen Limonen-glykol-(1,2) übereinstimmt.

Bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Terpenkohlenwasserstoffe entstehen neben flüssigen, charakteristisch riechenden Autoxydationsprodukten (Alkoholen und Ketonen) oft auch feste, kaum riechende Produkte, die sich in Form feiner Nadeln an den Gefäßwänden absetzen. Bekannt sind die Sobrerolkrystalle (Pinolhydrat) beim Terpentinöl; auch beim Phellandren<sup>1)</sup> und Limonen<sup>2)</sup> sind die gleichen Erscheinungen beobachtet worden. Während die Natur der aus Pinen und Phellandren entstehenden Krystalle größtenteils geklärt ist — es handelt sich um ungesättigte Terpenylglykole — ist die Verbindung, die sich nach Beobachtungen von A. Blumann und O. Zeitschel<sup>3)</sup> neben Carveol und Carvon bei der Autoxydation des Limonens bildet, als solche noch nicht untersucht worden. R. Dupont<sup>3)</sup> vermutet, daß es sich um dasselbe *p*-Menthen-(8,9)-diol-(1,2) handelt, das er in geringer Ausbeute bei der katalytischen Oxydation optisch uneinheitlichen Limonens mit freiem Sauerstoff erhalten hat und dessen Konstitution er durch Vergleich (Misch-Schmelzpunkt) mit einem nach H. Meerwein<sup>4)</sup> aus dem gleichen Ausgangsmaterial über das Oxyd dargestellten Limonen-glykol-(1,2) als bewiesen ansieht.

Gelegenheit zur Untersuchung gab die Betriebs-Destillation einer größeren Menge mehrere Jahre alten Limoneus aus Kümmelöl, bei der das krystallisierte Autoxydationsprodukt in ausreichender Menge anfiel. Es ist optisch aktiv, krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmp. 60°, enthält 3 Mol. Krystallwasser und verwittert beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit. Bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar, schmilzt es wasserfrei bei 73°. Analyse, Bromtitrationszahl und Hydroxyl-Gehalt nach Zerewitinoff zeigen ein einfach ungesättigtes Glykol C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> an, dessen Oxygruppen in *o*-Stellung zueinander stehen müssen, da sie sich durch Bleitetraacetat oxydieren lassen. Die Acetylierung verläuft nicht quantitativ, was für die tertiäre Natur einer Oxygruppe spricht. Durch Wasserabspaltung mit Ameisensäure

<sup>1)</sup> Ber. Schimmel & Co. April 1901, 13; M. Clover, C. 1907 II, 1795 und 1908 II, 60; H. Schmidt, Dissertat. Göttingen 1925, S. 40; H. Faber, Dissertat. Göttingen 1927, S. 23; Bodendorf, Arch. Pharmaz. 271, 9 [1933]; R. Dupont, Bull. Ind. Chim. Belge, 1940, 7.    <sup>2)</sup> B. 47, 2623 [1914].    <sup>3)</sup> Bull. Ind. Chim. Belge 1940, 6.

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 113, 19 [1926].