

Diacetylverbindung: 1 g 4,4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2,2')-dicarbonsäure-(5,5')-diäthylester wurden mit 25 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. erhitzt. Beim Abkühlen schied sich eine farblose Krystallmasse ab; aus Essigig Prismen vom Schmp. 174–175°.

$C_{28}H_{26}O_6N_4S_2$ (578.4) Ber. C 58.09 H 4.53 N 9.68 Gef. C 58.72 H 4.38 N 9.79.

4,4'-Diphenyl-azothiazol-(2,2')-dicarbonsäure-(5,5')-diäthylester (V, R = C_6H_5): 2 g 4,4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2,2')-dicarbonsäure-(5,5')-diäthylester wurden mit 30 ccm verd. Salpetersäure gekocht, wobei sich die ausgeschiedene Krystallmasse kirschrot färbte. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; Ausb. praktisch quantitativ. Die carminroten Krystalle waren leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Essigester und Benzol, unlöslich in Wasser. Aus Chloroform + Essigester schöne kirschrote, glänzende Nadelchen vom Schmp. 226°.

$C_{24}H_{20}O_4N_4S_2$ (492.3) Ber. C 58.50 H 4.09 N 11.38 S 13.03 (OC_2H_5)₂ 18.29
Gef. C 58.91 H 3.99 N 11.27 S 13.13 OC_2H_5 18.09.

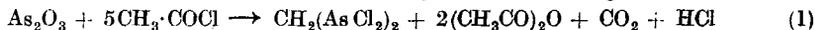
27. Friedrich Popp: Alkylierung von Arsenverbindungen mit Hilfe von organischen Säurehalogeniden; organische Arsenverbindungen mit zwei primären Arsingruppen an einem Kohlenstoffatom*).

(Eingegangen aus Obermenzing b. München am 10. Juli 1947.)

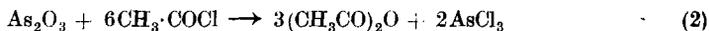
Die Einwirkung von organischen Säurehalogeniden auf Arsentrioxyd und primäre organische Arsin(III)-oxyde unter Zusatz von Aluminiumchlorid führt zu einer bisher unbekanntenen Reihe von Arsenverbindungen mit zwei Arsingruppen an einem Kohlenstoffatom. Geht man von Verbindungen mit fünfwertigem Arsen, Arsenpentoxyd oder primären Arsin(V)-säuren aus, so findet dabei Reduktion zur dreiwertigen Stufe statt.

Zur Herstellung von Verbindungen mit C-As-Bindungen wird, ausgehend von Halogenalkylen oder von Diazoverbindungen, in alkalischer Lösung gearbeitet. Diese bequemen Darstellungsverfahren haben die ältere saure Arsensäureschmelze verdrängt. Jedoch sind die modernen Verfahren nicht für alle synthetischen Ziele anwendbar. Bei weit ausgedehnten Versuchen, „sauer“ zu „arsenieren“, wurde gefunden, daß Essigsäureanhydrid und organische Säurehalogenide auf anorganische und organische Arsenverbindungen substituierend einwirken. Auf die Reaktion der Anhydride, über deren Einzelheiten gesondert berichtet werden soll, wird hier nur soweit eingegangen, als es für das Verständnis der Reaktion der Säurehalogenide erforderlich ist.

Im einfachsten Fall, bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Arsentrioxyd, vollzieht sich der Reaktionsablauf nach folgender Gleichung:



Nebenher verläuft die Reaktion:



Durch Zugabe von Aluminiumchlorid wird die letztgenannte Reaktion und damit auch die Bildung von Essigsäureanhydrid weitgehend ausgeschaltet¹⁾.

* Das Verfahren ist Gegenstand der Patentanmeldung P 78466 IV c/12 o vom 5. November 1939, deren Prüfung 1944 ausgesetzt wurde. Durch die Auswirkungen des Krieges konnte die mit privaten Mitteln in München ausgeführte Arbeit das angeschnittene Thema nicht erschöpfend behandeln. Da dem Verfasser in abschbarer Zeit eine Weiterführung der Arbeit nicht möglich ist, erfolgt die Veröffentlichung der bisher erhaltenen Ergebnisse. ¹⁾ Vergl. A. Adrianowsky, B. 12, 688 [1879].

Das nach diesen Gleichungen entstehende Essigsäureanhydrid wirkt auch während der Halogenidumsetzung unmittelbar auf noch unverändertes Arsen-trioxyd unter Abspaltung von zwei Mol. Kohlendioxyd ein. Diese Nebenreaktion ist schon aus dem Französis. Pat. Nr. 556371 und dem entsprechenden Brit. Pat. Nr. 191 (029²) bekannt, nach welchen hierbei Arsenverbindungen entstehen, welche die Gruppe (CAs) enthalten. Die Analogie mit den Cyanverbindungen erklärt den polymeren Zustand derselben. Nicht bekannt geworden ist, daß außer den in den Patenten genannten polymeren Verbindungen dabei auch in Wasser und Alkali lösliche, primäre Arsin(III)-oxyde in großen Mengen entstehen, für welche die Bildung von komplexen Verbindungen mit Hg-, Cu-, Au-, Bi-Salzen und Kaliumbichromat kennzeichnend ist³), ferner, daß die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid nicht auf Arsen-trioxyd beschränkt ist, sondern sich auch auf Metaarsensäure, HAsO_3 , und primäre organische Arsin(V)-säuren erstreckt, wobei die letztgenannten neben der Substitution zu sekundären Arsin(III)-Verbindungen reduziert⁴) werden.

Mit Propion- und Buttersäureanhydrid findet dagegen Substitution nur in sehr geringem Ausmaß statt. Deshalb kann deren reduzierende Einwirkung auf Arsin(V)-säuren vorteilhaft zur Herstellung der zugehörigen organischen Arsin(III)-oxyde unter Vermeidung von schwefel-, phosphor- und jodhaltigen Reduktionsmitteln angewendet werden.

Die durch das neue Verfahren hergestellten Arsenverbindungen der Formel $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{AsCl}_2)_2$ sowie weitere Verbindungen vertragen ein Eindampfen mit 20-proz. Salzsäure im Vakuum, was bei den im Versuchsteil unter 3 angeführten Arsen-Verbindungen zur Trennung von anorganischen Arsen-Verbindungen angewendet wird. Sie spalten weder beim Erhitzen mit konzentrierten Alkalilösungen noch beim Versetzen der verdünnten alkalischen Lösung mit Natrium-dithionit anorganisches Arsen ab, sondern liefern mit dem letztgenannten Reagens, soweit primäre Arsen-Verbindungen vorliegen, geruchlose, rein gelbe Arsenoverbindungen, im Falle von sekundären Arsen-Verbindungen unangenehm riechende, nahezu farblose und mit Wasserdampf flüchtige Kakodylanaloga. Ferner sind sie sehr widerstandsfähig gegen Erhitzen mit Phosphor-trichlorid, Phosphor-pentachlorid und Thionylchlorid sowie gegen Halogen in der Kälte. Erst bei sehr grobem Vorgehen (Kochen mit elementarem Brom) werden die Arsengruppen herausgerissen, was bei den polymeren Verbindungen (s. Versuchsteil unter 3) zu Bromoform $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ führt.

Ähnlich wie bei der Kakodylreaktion⁵) muß die Kohlendioxyd-Abspaltung nach der Gleichung (1) eine Verkürzung der Kohlenstoffkette um das eine herausgebrochene Glied mindestens für ein Zwischenprodukt zur Folge haben. Während bei den im Versuchsteil unter 3 genannten Arsenverbindungen infolge zusätzlicher Veränderung Polymerisation zu hoch schmelzenden, nicht umkrystallisierbaren Produkten eintritt, gibt sich das leicht destillierbare und umkrystallisierbare, niedrig schmelzende Chlorid der Gleichung (1) als stabile monomere Verbindung zu erkennen. Da außer dem C-Atom aus dem organischen Rest noch ein H-Atom als Chlorwasserstoff abgespalten wird, muß Disubstitution stattgefunden haben. Abgesehen von den grundverschiedenen Eigenschaften kommt deshalb das für eine bloße Kohlendioxyd-Abspaltung zu erwartende Monomethyldichlorarsin (Sdp. 133⁰) nicht in Betracht. Die Durchrechnung der Gesamtanalysen der im Versuchsteil unter 1 und 2 beschriebenen Verbindungen, besonders in bezug auf das Zahlenverhältnis der As- und Cl-Atome zueinander bzw. von AsO-Gruppen zum organischen Rest, stimmt auf primäre Arsen-Verbindungen mit 2 Arsingruppen an einem C-Atom. Die Formel mit 3 Arsingruppen für die monomere Verbindung der Gleichung (1) wird durch die Formel-Berechnung aus dem As-Wert der Methandiarsin(V)-säure ausgeschlossen,

²) C. 1923 IV, 720.

³) Die Bichromatfällungen wurden gelegentlich einer Prüfung auf Wasserstoffperoxyd-Überschuß aufgefunden. Aromatische und aliphatische Arsinsäuren einfacher Zusammensetzung liefern keine Chromsäure-Additionsverbindungen, so daß diese Reaktion als kennzeichnend für den durch die Essigsäureanhydrid-Umsetzung gebildeten Substituenten angesehen werden darf; auffallend ist auch die leichte Merkurierbarkeit.

⁴) Vergl. J. B. Menke, C. 1927 I, 2403. ⁵) R. W. Bunson, A. 37, 6 [184].

bei welcher die Werte für die zur Diskussion gestellten Formeln mit 2 oder 3 Arsingruppen weit über die analytischen Fehlergrenzen hinaus auseinandergerückt sind, während sie bei den Arsinchloriden für eine Entscheidung zu nahe beieinander liegen.

Sekundäre Arsin-Verbindungen werden durch organische Säurehalogenide nicht substituiert. Auf Diphenylarsinigsäure, $(C_6H_5)_2As(O) \cdot OH$, wirkt z.B. Acetylchlorid nur reduzierend und chloridbildend ein, wodurch mit guter Ausbeute in einer einzigen Reaktion das Diphenylmonochlorarsin, $(C_6H_5)_2AsCl$, gebildet wird.

Durch Cl-Atome in den beteiligten Molekülen wird die Substitution behindert⁶⁾. Aus Arsentrichlorid konnte mit Acetylchlorid kein Methylen-bis-dichlorarsin, $CH_2(AsCl_2)_2$, erhalten werden und auch aus Chloracetylchlorid konnte das gesuchte Monochlormethylen-bis-dichlorarsin, $CHCl(AsCl_2)_2$, nicht hergestellt werden. Bei der Einwirkung von Säurehalogeniden auf primäre Arsin(V)-säuren, z.B. Phenylarsin(V)-säure und Methylarsin(V)-säure wird aus dem gleichen Grund die Substitution zu den sekundären Methylen-bis-dichlorarsinen durch die Nebenreaktion (Reduktion unter Bildung der primären Chloride) sehr stark beeinträchtigt (s. Versuchsteil unter 3).

Mit organischen Säurebromiden ist der Reaktionsablauf weniger lebhaft. Die Substitutionsreaktion mit Hilfe von Säurehalogeniden und -anhydriden erstreckt sich auch auf analoge Antimonverbindungen und Sulfonsäuren.

Im Methylen-bis-dichlorarsin und in der Methandiarsin(V)-säure steht die CH_2 -Gruppe zwischen zwei Arsinresten und wird dadurch reaktionsfähig. Über die Umsetzung dieser Verbindungen mit Alkyl- und Acylhalogeniden wird gesondert berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

1.) Methylen-bis-dichlorarsin.

20 g Arsen(III)-oxyd werden mit 8 g Aluminiumchlorid verrieben. Das Gemisch wird durch ein Kühlrohr mit 28 ccm Acetylchlorid übergossen, gut durchgeschüttelt und 2 Stdn. (bei größeren Ansätzen unter Röhren) auf $170-175^\circ$ (Ölbadtemp.) unter Rückfluß erhitzt. Die erkalte, zähflüssige Reaktionsmasse wird mit 18 ccm Thionylchlorid in das Destillationsgefäß übergespült, die spontane Chlorierungsreaktion abgewartet und zunächst bei gewöhnlichem Druck abdestilliert (Außentemp. nicht über 160°). Die Vak.-Destillation liefert eine Ausbeute von 18 g Methylen-bis-dichlorarsin, das durch Einleiten von Wasserdampf in den Kühlmantel aus dem zur Vorlage führenden Rohr herausgeschmolzen wird. Die weiße, strahlig-kristallinische Masse schmilzt bei 73° und destilliert bei 12 Torr. zwischen 138 und 140° ; Sdp.₇₆₀ 255° . Leicht löslich in kaltem Äthyläther, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylalkohol und Benzol; aus diesen Lösungsmitteln harte, lange Nadeln. In Benzin ist es kalt schwer, heiß leicht löslich und kann so aus der 5-fachen Menge ohne weitere Veränderung des Schmelzpunkts umkristallisiert werden.

Bei Arsen(III)-Verbindungen liefert die nasse Verbrennung nach E. Rupp⁷⁾ etwas zu hohe Werte (Analyse 1 u. 2), die direkte Einwirkung eines geringen Überschusses von Jodlösung zum Zweck der Oxydation zur Arsin(V)-säure bei Ggw. von Natriumhydrogencarbonat in dem gleichen Maße zu niedrige Werte (Analyse 3 u. 4).

$CH_2Cl_2As_2$ (305.7)	Ber. C 3.92 H 0.66 Cl 46.39	As 49.03
	Gef. C 4.37 H 0.99 Cl 46.43, 46.47 (1,2)	As 49.29, 49.71 (1,2), 48.34, 48.46 (3,4)

8.830 mg Sbst. in 116.38 mg Campher: Δ · 14.5° . Gef. Mol.-Gew. 201.1.

Die gefundenen Werte würden zur Not auch für das Methenyl-tris-dichlorarsin, $CH(AsCl_2)_3$, passen, welches bei der großen Neigung zur Bildung trisubstituierter Methan-Abkömmlinge mit in Erwägung zu ziehen war. Das in Campher gefundene Mol.-Gew. stimmt weder auf das Di- noch auf das Triarsinchlorid, weil die Substanz und Campher, wie nachträglich festgestellt wurde, chemisch aufeinander einwirken. Deshalb mußte die weiter unten angegebene As-Bestimmung der aus dem zugehörigen Arsin(III)-oxyd durch Oxydation hergestellten und durch Umkristallisieren analysenrein erhaltenen Arsin(V)-säure für die Entscheidung herangezogen werden. Dabei ergab sich der berechnete Wert. Da bei der weiter unten beschriebenen Oxydation keine Spur von abgespaltenem As festgestellt werden konnte, kommt demnach auch dem erhaltenen Dichlorarsino-methan die Formel mit 2 As-Atomen zu.

Methylen-bis-dichlorarsin gibt beim Verreiben mit 2 n NaOH eine farblose Lösung, aus der Schwefelsäure oder Ammoniumchlorid das zugehörige Methylen-bis-arsin(III)-

⁶⁾ Vergl. Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 11. Aufl., Bd. 1, S. 198.

⁷⁾ Arch. Pharmaz. 256, 194 [1918].

oxyd ausfällen; Schmp. 265° (unter Aufschäumen und Zers., bei 250° Weichwerden). In Wasser, Eisessig, Alkohol und Benzol unlöslich. Aus der alkal. Lösung des Methylen-bis-arsin(III)-oxyds scheidet Natriumdithionit schon in der Kälte eine gelbe Fällung aus, welche beim Kochen unverändert gelb bleibt, wie es für die homöopolare C-As-Bindung nicht anders zu erwarten ist. Diese Arsenoverbindung besitzt den bemerkenswert hohen As-Gehalt von 92%. Eine kennzeichnende Farbreaktion ist die bei Zugabe von Nitroprussidnatrium zur alkal. Bis-arsinoxyd-Lösung auftretende schwarzbraune Färbung; beim Stehenlassen tritt Entfärbung ein unter bräunlicher Fällung. Die Ursache für die Farbreaktion ist die Anwesenheit von zwei Arsingruppen; Monoarsin(III)-oxyde rufen in der Regel nur eine schwache Verfärbung von Nitroprussidnatrium hervor.

Mit Oxydationsmitteln geht das Methylen-bis-arsin(III)-oxyd in Methylen-bis-arsin(V)-säure über. Für die Isolierung eignet sich folgendes Verfahren: 2 g werden mit 30 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung zunächst im Wasserbad erwärmt und schließlich auf einem Asbestdrahtnetz über freier Flamme 10 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit einer Spatelspitze Aktiv-Kohle der Wasserstoffperoxyd-Überschuß unter Kochen zerstört, abfiltriert und in einer Schale auf dem Wasserbad eingedampft, wobei die Methylen-bis-arsinsäure in groben Kristallen zurückbleibt. Nach dem Umkrystallisieren aus der 7-fachen Menge 50-proz. Äthylalkohols Schmp. 168° (Zers. unter Schäumen, bei 160° Erweichen); ρ_H (Folien-Colorimeter nach Wulff) 2.0 (in 4-proz. Lösung).

$\text{CH}_2\text{O}_2\text{As}_2$ (263.9) Ber. As 56.79 Gef. As 56.59, 56.04 (Arsenbest. nach Rupp⁷⁾).

Eine Verbindung der Formel $\text{CH}_2\text{O}_2\text{As}_2$ würde 58.10% As verlangen. Magnesium-Mixtur liefert mit der ammoniakal. Lösung schon in der Kälte⁸⁾ die für die primären Arsen-säuren kennzeichnende Magnesiumsalz-Fällung. Natriumdithionit gibt beim Kochen die schon beim Methylen-bis-arsin(III)-oxyd erwähnte, reinelbe Arsenoverbindung. Die in kaltem Wasser leicht lösliche, in organ. Lösungsmitteln unlösliche Bis-arsin(V)-säure liefert mit Kaliumbichromat keine Fällung, im Gegensatz zu den Produkten aus den nicht destillierbaren, polymerisierten Anteilen (s. unter 3), welche aus der die Halogenid-Reaktion begleitenden Umsetzung mit Essigsäureanhydrid stammen (vergl. Gleichung (1) und (2)).

2.) Propyliden-bis-arsin(III)-oxyd.

20 g Arsen(III)-oxyd werden mit 55 ccm *n*-Butyrylchlorid unter schwachem Anwärmen und Umschütteln in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen werden 2 g Aluminiumchlorid zugesetzt und auf 210° Ölbadtemperatur 6 Stdn. erhitzt. Beim Abdestillieren unter gewöhnl. Druck läßt man die Temperatur der übergelenden Dämpfe bis auf 180° steigen. Das Vak.-Destillat geht bei 154–156°/12 Torr über. Bei der Umsetzung mit 8-proz. Ammoniak-Lösung durch längeres Stehenlassen in der Kälte oder Erwärmen im Wasserbad erhält man aus dem Öl das Propyliden-bis-arsin(III)-oxyd, vom Schmp. 76°; aus der 12-fachen Menge Äthylalkohol umkrystallisierbar.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{As}_2$ (223.9) Ber. C 16.07 H 2.70 As 66.94

Gef. C 16.40 H 2.60 As 67.15 (Rupp).

11.330 mg Sbst. in 117.39 mg Campher: Δ = 9.1°. Gef. Mol.-Gew. 407.6.

Das in Campher zu hoch gefundene Mol.-Gew. ist sehr wahrscheinlich durch eine weitgehende Assoziation zweier Moleküle verursacht, wie dies bei Alkyl-Abkömmlingen mit Säurecharakter häufig vorkommt.

Die nasse Verbrennung nach Rupp⁷⁾ erfolgt beim Anwärmen ohne besondere Vorsicht unter Feuererscheinung. Deshalb muß beim Eintragen gekühlt und darauf sehr langsam im Wasserbad erwärmt werden, wodurch die Verpuffung vermieden wird.

3.) Einwirkung von Säurechloriden auf Arsenverbindungen ohne Verwendung von Aluminiumchlorid.

Auch ohne Aluminiumchlorid-Beigabe beginnt die Umsetzung von Arsen(III)-oxyd und Arsen(V)-oxyd mit organ. Säurechloriden unter starker Selbsterwärmung und wird in ähnlicher Weise wie unter 1.) zu Ende geführt. Mit der Vermehrung der Zahl der C-Atome im Alkylrest der Säurechloride nimmt der Ablauf an Heftigkeit ab. Nach vorübergehender Lösung scheiden sich feste, dunkle, in Wasser und organ. Lösungsmitteln unlösliche, nicht umkrystallisierbare arsenhaltige Polymerisate ab. Durch oxydierenden Abbau dieser Polymerisate mittels 3-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung in alkal. Suspen-

⁸⁾ In Verbindung mit der Feststellung der Abwesenheit von anorganisch gebundenem Arsen durch Natriumdithionit ist die Magnesium-Fällung schon in der Kälte für die primären Bis-arsin(V)-säuren an einem Kohlenstoffatom kennzeichnend und sonst noch bei [o-Nitro-phenyl]-arsin(V)-säure anzutreffen.

sion oder durch Kochen mit verd. Salpetersäure (d 1.083) werden Arsin(V)-säuren erhalten, welche in bezug auf die Bichromat-Reaktion^{*)} und Schwermetall-Komplexverbindungen mit den Produkten aus der im allgemeinen Teil erwähnten Umsetzung von Arsen(III)-oxyd mit Essigsäureanhydrid allein weitgehend übereinstimmen. Über die Trennung in mehr oder weniger stark sekundär veränderte Fraktionen wird gesondert berichtet. Man erhält die Polymerisate bei der Säurehalogenid-Reaktion in gutem Zustand, wenn man zu ihrer Herstellung nach Entfernung der niedrig siedenden Flüssigkeiten die hohen Temperaturen bei der Vak.-Destillation vermeidet und auf die Isolierung der Arsen(III)-halogenide verzichtet, die ohne Aluminiumchlorid nur in geringer Menge gebildet werden.

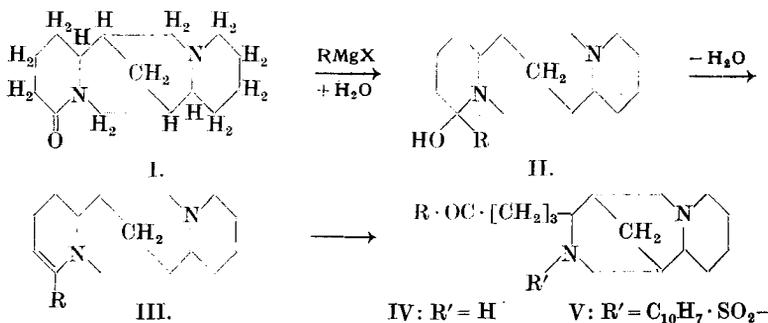
Bei Einwirkung von Acetylchlorid auf sorgfältig getrocknete primäre Arsen(V)-säuren werden diese zum großen Teil reduziert und ohne Substitution in das Chlorid übergeführt, jedoch auch substituiert. Z.B. ist in dem Umsetzungsprodukt von Phenylarsin(V)-säure mit Acetylchlorid neben sehr viel Phenyldichlorarsin, $C_6H_5AsCl_2$, das Methylene-bisphenylechlorarsin, $H_2C[As(Cl) \cdot C_6H_5]_2$, in der Fraktion vom Sdp.₁₂ 179–181° enthalten. In analoger Weise wird auch aus Methylarsin(V)-säure neben sehr viel Monomethyldichlorarsin, CH_3AsCl_2 , das sekundäre Methylene-bis-methylchlorarsin $H_2C[As(Cl) \cdot CH_3]_2$ erhalten.

28. Karl Winterfeld und Penko Petkow: Die Umsetzung von *d,l*-Lupanin mit Grignard-Lösungen*).

[Aus den Pharmazeutischen Instituten der Universitäten Freiburg/Breisg. und Bonn.]
(Eingegangen am 8. November 1948.)

Es wird die Umsetzung von Alkylmagnesiumhalogeniden mit *d,l*-Lupanin beschrieben. Es gelang, entgegen früheren Befunden, sämtliche Zwischenstufen zu fassen und als Ursache der Schmelzpunktsanomalien schwer zu entfernendes *d,l*-Lupanin nachzuweisen. Die Trennung des Carbinols vom Anhydroprodukt und vom begleitenden Lupanin gelang durch Tiefkühlung. Es werden verschiedene Alkylsparteine beschrieben.

Die Umsetzung von *d,l*-Lupanin (I) mit Grignard-Lösungen stellt ein brauchbares Verfahren dar, um Alkyl- und Arylreste in das Ringgerüst dieses Alkaloids einzuführen, wie die Umsetzung von Phenyl- und Anisoylmagnesiumbromid mit *d,l*-Lupanin beweist¹⁾.



Die gemäß der angegebenen Reaktionsfolge (R = Phenyl bzw. Anisoylrest) gebildeten Aryldehydrosparteine beanspruchen dadurch ein besonderes Inter-

*) Das Manuskript der vorliegenden Arbeit, die auf meine Anregung hin und unter meiner Leitung von P. Petkow durchgeführt und der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingereicht worden war (eingegangen am 27. 3. 1944) ging durch die Kriegsereignisse verloren und wurde von mir als Neuschrift der Redaktion der Chemischen Berichte eingereicht.
K. Winterfeld.

1) K. Winterfeld u. E. Hoffmann, Arch. Pharmaz. 275, 5 [1937].