

Phosphorsäure-[*n*-propylester]-phenylester-chlorid aus 79.0 g Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und 15.0 g *n*-Propanol unter Erwärmen im Ölbad auf 50°. Sdp.<sub>1</sub> 122.5–123.5°. Ausb. 17.5 g (30% d.Th.).

$C_9H_{12}O_3ClP$  (234.6) Ber. Cl 15.11 P 13.21 Gef. Cl 15.61 P 13.78

Phosphorsäure-[*n*-butylester]-phenylester-chlorid durch Erhitzen von 52.0 g Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und 12.5 g *n*-Butanol auf 90–100°. Sdp.<sub>2.5</sub> 127–128°. Ausb. 11.5 g (27% d.Th.).

$C_{10}H_{14}O_3ClP$  (248.7) Ber. Cl 14.26 P 12.46 Gef. Cl 14.71 P 12.56

Phosphorsäure-methylester-phenylester-[cholinchlorid-ester]: Zu einem Gemisch von 50 g Methanol und 15 g trockenem Pyridin wurden bei Zimmertemperatur langsam 17.0 g I tropfenweise zugegeben. Das überschüss. Methanol wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 75 ccm Benzol gelöst und die Lösung 10 mal mit je 35 ccm Wasser zur Entfernung überschüss. Pyridins ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Benzol i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde an der Ölpumpe fraktioniert, wobei die Hauptmenge zwischen 160–165°/4 Torr übergang. Bei einer nochmaligen Destillation wurde die Hauptmenge bei 163–165°/4 Torr gesammelt. Ausb. 5 g.

4.5 g dieses Methyl-phenyl- $\beta$ -chloräthyl-phosphats wurden in 25 ccm trockenem Toluol gelöst und mit 5 g wasserfreiem Trimethylamin in einer Druckflasche 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Blättchenförmige Kriställchen, sehr hygroskopisch, löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Schmp. 87–89°; Ausb. 4.9 g.

$C_{12}H_{21}O_4NCIP$  (309.7) Ber. N 4.52 P 10.00 Gef. N 4.60 P 10.16

## 58. Friedrich Klages und Joseph Dasch<sup>1)</sup>: Über die Einwirkung von Distickstofftrioxyd auf Methylamin

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München]

(Eingegangen am 30. Dezember 1954)

Methylamin setzt sich bei tiefer Temperatur mit Distickstofftrioxyd unter Stickstoffabspaltung zu Nitromethan und einer nicht exakt definierbaren, polymerisierbaren organischen Substanz um. Das bei dieser Reaktion entstehende Wasser löst in dem basischen Reaktionsmedium eine Disproportionierung des Distickstofftrioxyds zu Salpetersäure und Stickoxyd aus.

Während über die Umsetzung aromatischer Amine mit Stickoxyden zu Diazoverbindungen zahlreiche Literaturangaben vorliegen<sup>2)</sup>, weiß man über die entsprechenden Reaktionen des Distickstofftrioxyds mit aliphatischen Aminen noch nichts Näheres. Eine Untersuchung dieser Verhältnisse erschien vor allem aus dem Grunde wünschenswert, weil zumindest eine schwache Aussicht bestand, daß beim Arbeiten bei tiefer Temperatur und bei dem völligen Ausschluß saurer Substanzen auf diesem Wege vielleicht doch eine direkte Gewinnung von Diazoalkanen aus den zugehörigen primären Aminen möglich wäre.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. J. Dasch, München, voraussichtlich 1955.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. P. Grieb, Liebigs Ann. Chem. 106, 123 [1858]; E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 671 [1894]; B. Houston u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 47, 3011 [1925].

Zunächst wurden durch Vorversuche die günstigsten Arbeitsbedingungen ermittelt. Insbesondere war es notwendig, die sehr heftige Reaktion bei tiefer Temperatur ablaufen zu lassen, um sie reproduzierbar durchführen zu können. Ferner erwies es sich als vorteilhaft, das (zunächst ausschließlich untersuchte) Methylamin dem bereits im Reaktionsgefäß befindlichen flüssigen (oder gelösten) Distickstofftrioxyd zuzusetzen, so daß dieses bis zum völligen Verschwinden der blauen Farbe stets im Überschuß vorhanden war. Für die quantitative Erfassung der gasförmigen Reaktionsprodukte wirkte es sich weiterhin günstig aus, daß kein Kohlendioxyd oder sonstiges, in Alkalilauge lösliches Gas entwickelt wird. Es war daher möglich, in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre zu arbeiten und die entstandenen Gase über Kaliumhydroxydlösung aufzufangen. Schließlich wurde festgestellt, daß der Reaktionsverlauf durch die Anwesenheit inerte Lösungsmittel nicht wesentlich beeinflusst wird.

Bei exakter Versuchsführung wurden die folgenden Reaktionsprodukte nachgewiesen: elementarer Stickstoff, Stickoxyd, Salpetersäure (in Form von Methylammoniumnitrat), Wasser, Nitromethan und eine wasserlösliche, zumindest teilweise flüchtige, polymerisierbare organische Substanz, deren flüchtigen Anteil nach der Polymerisation die ungefähre Zusammensetzung  $\text{CH}_2\text{O}_{0.75}\text{N}_{0.5}$  aufwies.

Eine Strukturaufklärung dieses polymerisierenden Anteils der organischen Reaktionsprodukte war nicht möglich. Es konnte lediglich nachgewiesen werden, daß bei der Hydrolyse durch 5–6stdg. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Formaldehyd entsteht, und zwar liegt auf Grund einer Kupferzahlbestimmung des Hydrolysats etwa jedes zehnte C-Atom in der Oxydationsstufe des Formaldehyds vor.

Zur Entwirrung des offenbar sehr komplizierten Reaktionsverlaufs war eine möglichst quantitative Erfassung sämtlicher Reaktionsprodukte erforderlich. Sie konnte nur beim Arbeiten ohne Lösungsmittel vollständig durchgeführt werden und ergab für die einzelnen Atomarten der Ausgangsverbindungen die in Tafel I zusammengestellten Ausbeuteverhältnisse. Aber auch in Methylenchlorid als Lösungsmittel (eingeklammerte Werte) wurden – soweit eine quantitative Erfassung möglich war – ähnliche Ausbeutezahlen beobachtet.

Tafel I. Ausbeuteverhältnisse in bezug auf die einzelnen Atomarten

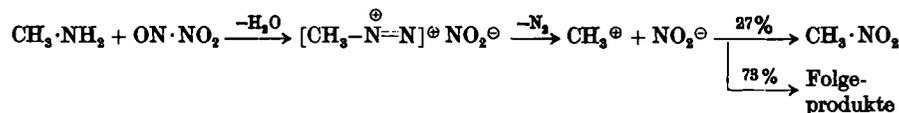
		Eingesetzt bzw. zurückerhalten			
		Grammatome N	Grammatome C	Grammatome O	Grammatome H
Methyl- amin	eingesetzt	200 (196)	200 (196)	—	—
	zurück } als } Amin Nitrat	73.1 (73)	73.1 (73)	—	—
		56.5 (59)	56.5 (59)	—	—
$\text{N}_2\text{O}_3$	i. Reakt. getreten	66.4 (67.7)	66.4 (67.7)	—	332 (339)
	„ „ „	274 (258)	—	411 (387)	—
Insgesamt i. Reakt. getreten		340.4 (325.7)	66.4 (67.7)	411 (387)	332 (339)
Stickoxyd	(erhalten)	59 (62.8)	—	59 (62.8)	—
$\text{HNO}_3$	(als Nitrat erhalten)	56.5 (59.3)	—	169.5 (178)	56.5 (59.3)
Stickstoff	(erhalten)	187.4 (151.4)	—	—	—
Nitromethan	„	10 (8)	10 (8)	20 (16)	30 (24)
Polymerisat	„	26.9 (—)	53.8 (—)	40 (—)	108 (—)
Wasser	„	—	—	50 (—)	100 (—)
Insges. zurückerhalten . . .		339.8	63.8	338.5	289.5

Danach ist es gelungen, die Stickstoffatome der beiden Ausgangsverbindungen praktisch vollständig und den Kohlenstoff des Methylamins zu etwa 97 % zurückzugewinnen. Ein etwas größeres Defizit weist dagegen der Wasserstoff mit 87 und vor allem der Sauerstoff mit nur 82.5 % d.Th. auf. Da als einziges nicht exakt definiertes Reaktionsprodukt das Polymerisat bzw. dessen Vorstufe auftritt, muß daher damit gerechnet werden, daß dieses die noch fehlenden O- und H-Atome enthält. Vielleicht wurde auch das Wasser nicht quantitativ erfaßt.

Auf Grund der quantitativen Rückgewinnung der Stickstoff- und Kohlenstoffatome sind die folgenden Schlüsse möglich<sup>3)</sup>:

1. Trotz vorsichtigen Arbeitens bei tiefer Temperatur tritt nur etwa  $\frac{1}{3}$  des eingesetzten Amins wirklich in Reaktion. Der Rest entweicht unverändert oder wird als Nitrat von der entstehenden Salpetersäure gebunden.

2. Die Bildung von Nitromethan und elementarem Stickstoff deutet darauf hin, daß das Distickstofftrioxyd in der Hauptreaktion (im folgenden Reaktion 1) dem Nitrosylchlorid analog mit dem Methylamin reagiert, d. h. daß sich über ein hypothetisches Diazoniumnitrit zunächst die mehr oder weniger freien Ionen  $\text{CH}_3^\oplus$  und  $\text{NO}_2^\ominus$  bilden, die sich dann entweder zum Nitromethan zusammenlagern (Nebenprodukt) oder unübersichtliche Folgeprodukte bilden (Hauptmenge, vgl. auch Punkt 5):



3. Das bei dieser Reaktion gebildete Wasser löst zwei Nebenreaktionen des Distickstofftrioxyds aus, nämlich einerseits die Bildung von Salpetriger Säure, die sich ihrerseits ebenfalls mit dem Amin unter Stickstoffabspaltung umsetzen kann und hierbei über die Ionen  $\text{CH}_3^\oplus$  und  $\text{OH}^\ominus$  zu unübersichtlichen Folgeprodukten reagiert (Reaktion 2), andererseits die durch das basische Reaktionsmedium katalysierte bekannte Disproportionierung zu Stickoxyd und Salpetersäure (Reaktion 3).

4. Die für diese ersten drei Reaktionen zu hohe Stickstoff- und zu niedrige Stickoxydausbeute läßt darauf schließen, daß ein Teil des Stickoxyds bei den Folgereaktionen von Reaktion 1 und 2 zu elementarem Stickstoff reduziert wird<sup>4)</sup>.

5. Die bei den Reaktionen 1 und 2 zu „unübersichtlichen Folgeprodukten“ zusammentretenden Ionen  $\text{CH}_3^\oplus$ ,  $\text{NO}_2^\ominus$  und  $\text{OH}^\ominus$  sowie das bei der Reduktion des Stickoxyds abgespaltene Sauerstoff-Atom fallen in einem derartigen Mol.-Verh. an<sup>3)</sup>, daß sie unter Abspaltung von 0.75 Mol. Wasser pro C-Atom zu einer Verbindung der Zusammensetzung  $\text{CH}_2\text{O}_{1.75}\text{N}_{0.5}$  zusammentreten könnten (Reaktion 5). Diese Summenformel weicht aber nur hinsichtlich eines über-

<sup>3)</sup> Bezügl. Einzelheiten muß auf die Dissertat. J. Dasch<sup>1)</sup> verwiesen werden.

<sup>4)</sup> Vielleicht ist in dieser Oxydationsreaktion die Ursache dafür zu erblicken, daß sich die  $\text{CH}_3^\oplus$ - und  $\text{OH}^\ominus$  in diesem Fall nicht in erkennbarem Umfang zu Methanol zusammenlagern.

schüssigen Sauerstoff-Atoms von der oben für das Polymerisat angegebenen ab, so daß dieses tatsächlich neben dem Nitromethan das einzige organische Reaktionsprodukt zu sein scheint.

Der Umfang dieser fünf Reaktionen (in mMolen) läßt sich ohne Schwierigkeit aus den in Tafel 1 angegebenen Ausbeutewerten ermitteln<sup>3)</sup>. Auf Grund dieser Molzahlen erhält man die in Tafel 2 zusammengestellte Stoffbilanz:

Tafel 2. Ausbeuten in mMol

	Eingesetzt in mMol				Ausbeute in mMol				
	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amin	NO	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	C-Atome
Gl. (1) ....	38.5	38.5	—	—	38.5	—	—	38.5	10.5 <sup>5)</sup>
Gl. (2) ....	14	28	—	14	28	—	—	28	— <sup>5)</sup>
Gl. (3) ....	84.75	—	—	28.25	—	113	56.5	—	—
Gl. (4) ....	—	—	54	—	27	—	—	—	—
Gl. (5) ....	—	—	—	—	—	—	—	42	66
Summe Ber.	137.25	66.5	—	—	93.5	59 <sup>6)</sup>	56.5	66.25 <sup>6)</sup>	66.5
Summe Gef.	137	66.5	—	—	93.7	59	56.5	50	63.8

Danach ist es mit Hilfe dieser fünf Reaktionen möglich, die Umsetzung der Ausgangsverbindungen zu den erhaltenen Reaktionsprodukten quantitativ richtig zu berechnen, so daß eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür gegeben ist, daß die Vorgänge richtig gedeutet wurden. Für das in erster Linie interessierende Problem der evtl. direkten Umsetzung von Methylamin mit Distickstofftrioxyd zu Diazomethan folgt auf Grund dieser Deutung als wichtigstes Ergebnis, daß trotz des völligen Ausschlusses von Säuren und des Arbeitens bei tiefer Temperatur die Bildung von Diazoniumionen als Zwischenstufe auch auf diesem Wege nicht verhindert werden kann, und daß daher die Möglichkeit einer direkten Diazomethanbildung ausgeschlossen erscheint.

Die weitere Untersuchung der Reaktion wurde daher vorläufig zurückgestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

1. Apparatur: Als Reaktionsgefäß diente eine ca. 100 ccm fassende, mit Zu- und Ableitung versehene „Kühlfalle“, an die zusätzlich ein Tropftrichter angeschmolzen war, der gegebenenfalls über das noch in das Kühlbad eintauchende Ansatzrohr das Hinzutropfen von Lösungen unter Luftausschluß und Einhaltung der Reaktionstemperatur gestattete. Durch die Zuleitung konnte ohne Öffnen der Apparatur wahlweise ein luft- und feuchtigkeitsfreier Kohlendioxyd-Strom eingeleitet oder die verschiedenen gasförmigen Reaktionspartner in das Reaktionsgefäß kondensiert werden. Die Ableitung führte (zur Entfernung des gasförmig entweichenden Amins) durch ein mit 5*n*HCl gefülltes Absorptionsgefäß zu einem mit 50-proz. Kaliumhydroxydlösung gefülltem Gasometer.

<sup>5)</sup> Mit Ausnahme der sich in Reaktion 5 weiter umsetzenden CH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen.

<sup>6)</sup> = Differenz von Einsatz und Ausbeute.

2. Zur Umsetzung von Distickstofftrioxyd mit Methylamin ohne Lösungsmittel wurden zunächst aus einem kalibrierten Meßgefäß 7.2 ccm (bei +2°, entspr. 10.4 g = 137 mMol) nach H. Erdmann<sup>7)</sup> gewonnenes, über Diphosphorpenoxyd getrocknetes Distickstofftrioxyd in das auf -70° gekühlte Reaktionsgefäß hineinkondensiert, anschließend die noch vorhandene Luft aus der Apparatur durch Kohlendioxyd verdrängt und auf die eigentliche Reaktionstemperatur von -50° erwärmt. Die Zugabe des Methylamins (7.9 ccm bei -70°, entspr. 6.07 g = 196 mMol) geschah am besten ebenfalls durch langsame Destillation (2-3 Stdn. unter gelegentlichem Umschüteln zur Verteilung des sich abscheidenden Salzes), um mit Sicherheit eine zu stürmische Umsetzung zu vermeiden. Nach beendeter Reaktion wurden schließlich die entstandenen Gase durch den Kohlendioxyd-Strom quantitativ in den Gasometer übergetrieben.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte<sup>8)</sup> ergab:

a) Die mit den Gasen entweichenden Methylamindämpfe hatten 73.1 Mol Salzsäure neutralisiert.

b) Im Gasometer waren 4320 ccm (reduziert) Gas aufgefangen worden, von denen 1320 ccm (red. 59 mMol) bei Kühlung mit flüssiger Luft kondensierten. Dieser Anteil entwickelte mit Luftsauerstoff braune Dämpfe und erwies sich dadurch als Stickoxyd. Der nicht kondensierende Anteil (2100 ccm, red. 93.7 mMol) verflüssigte sich bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff unter Atmosphärendruck, war also elementarer Stickstoff.

c) Die im Reaktionsgefäß verbliebenen kondensierten Produkte bestanden nach dem Auftauen aus einer rotbraunen, von farblosen Kristallen durchsetzten Flüssigkeit. Die Kristalle erwiesen sich auf Grund ihres Schmp. und Misch-Schmp. als Methylammoniumnitrat und gingen bei leichtem Erwärmen vollständig in Lösung. Zur quantitativen Aufarbeitung wurde diese Lösung (8.61 g) i. Hochvak. gegen eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle zunächst 24 Stdn. bei Raumtemperatur, dann 6-8 Stdn. bei 60° so stark wie möglich eingedunstet. Der zurückbleibende, braun gefärbte Festkörper (6.08 g) war wasserlöslich und bestand auf Grund einer quantitativen Fällung mit Nitron-acetat zum überwiegenden Teil (5.31 g) aus Methylammoniumnitrat. Die Verunreinigung (0.78 g) war organischer Natur und konnte nicht näher charakterisiert werden. Vermutlich handelt es sich um ein bei der relativ hohen Trockentemperatur bereits entstandenes Polymerisationsprodukt der unten beschriebenen polymerisierbaren Substanz.

d) Das in der gekühlten Falle aufgefangene Kondensat der flüchtigen Reaktionsprodukte (2.53 g) zerfiel nach dem Auftauen in zwei flüssige Phasen, von denen die spezifisch schwerere (0.62 g) bei der alkalischen Kondensation mit Benzaldehyd Phenylnitroäthylen lieferte und dadurch als Nitromethan identifiziert wurde. Aus der spezifisch leichteren Flüssigkeit konnten 0.9 g Wasser herausdestilliert werden. Der Rückstand (1.01 g) polymerisierte hierbei bereits derart weitgehend, daß er trotz seiner ursprünglichen Flüchtigkeit i. Hochvak. nunmehr auch bis 200° nicht mehr destilliert werden konnte und oberhalb dieser Temperatur unter Bildung einer festen glasartigen Substanz völlig erstarrte. Er lieferte die folgenden Analysenwerte:

$\text{CH}_2\text{O}_{0.75}\text{N}_{0.5}$  (33.0) Ber. C 36.38 H 6.10 N 21.21 Gef. C 34.82 H 6.02 N 22.17

In Tafel I wurden zur ersten Orientierung diese 1.01 g und die oben unter c) als Verunreinigung des Methylammoniumnitrats erhaltenen 0.78 g organischer Substanz zusammen als „Polymerisat“ in Ansatz gebracht.

3. Für die Umsetzung von Methylamin mit Distickstofftrioxyd in Methylenchlorid als Lösungsmittel wurden zunächst 6.8 ccm (129 mMol) flüssiges Distickstofftrioxyd in das Reaktionsgefäß destilliert und durch den Tropfrichter 20 ccm Methylenchlorid hinzufießen gelassen. Nach Durchmischung und Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd (bei -70°) wurde wieder auf die Reaktionstemperatur (ca. -45°) erwärmt. Die Zugabe des Amins geschah in diesem Fall in Form einer Lösung von 6.2 g Methylamin in 20 ccm Methylenchlorid, die innerhalb 2-3 Stdn. eingetroppt wurde. Auch hier mußte das Reaktionsgefäß wegen der Abscheidung des festen Methylammoniumnitrats des öfteren kräftig geschüttelt werden.

<sup>7)</sup> Gmelin, *Tl. 4 (Stickstoff)*, S. 740.

Die Aufarbeitung der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgte wie bei Vers. 2a und b. Sie ergab die in Tafel I angegebenen (eingeklammerten) Ausbeutewerte. Im Reaktionsgefäß befanden sich zwei flüssige und eine kristalline Phase. Letztere bestand aus 3.35 g Methylammoniumnitrat, die sich leicht absaugen ließen. Die spezifisch schwerere Flüssigkeit enthielt das gesamte eingesetzte Lösungsmittel. Aus ihr konnten mit methanol. Kaliumhydroxydlösung 0.13 g Kaliumnitrat (entspr. 0.12 g Methylammoniumnitrat) gefällt werden. Zur Gewinnung des Nitromethans wurde anschließend zunächst das überschüss. Kaliumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd als Carbonat gefällt und dann das Lösungsmittel vorsichtig an einer Widmer-Spirale abdestilliert. Es hinterblieben 0.5 g Nitromethan. Die spezifisch leichtere, dunkelbraun gefärbte Phase bestand zur Hauptsache aus einer wäßr. Lösung von Methylammoniumnitrat und dem (hier nicht isolierten) Polymerisat. Sie lieferte bei der Fällung mit methanol. Kaliumhydroxydlösung weitere 2.3 g Kaliumnitrat (entspr. 2.16 g Methylammoniumsalz), so daß die Gesamtausbe. 5.63 g (59.9 Mol) Methylammoniumnitrat betrug.

## 59. Friedrich Klages und Walter Rapp<sup>1)</sup>: Über die Struktur des Stibiobenzols

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München]

(Eingegangen am 30. Dezember 1954)

Es wurde festgestellt, daß ein dem Phospho- und Arsenobenzol analog konstituiertes niedrigmolekulares Stibiobenzol nicht existiert. Statt seiner entstehen stets makromolekulare Reaktionsprodukte mit einem zu hohen Antimongehalt, auf die der Name Stibiobenzol übertragen wurde.

Im Rahmen einer anderweitigen Untersuchung der den Azoverbindungen formal entsprechenden Phospho- und Arsenoverbindungen sollte auch das in der Literatur verschiedentlich beschriebene Stibio- oder Antimonobenzol mit den genannten Substanzen verglichen werden. Hierbei stellte es sich jedoch heraus, daß keine der zahlreichen Vorschriften für seine Gewinnung zu einer exakt definierten Verbindung führte, so daß es zweckmäßig erschien, zunächst einmal die Frage der Existenz eines dem Phospho- und Arsenobenzol analog konstituierten Stibiobenzols der Zusammensetzung  $(C_6H_5Sb)_x$  (für  $x = 2$  bis höchstens 4) grundsätzlich zu klären.

Die wichtigsten Angaben über die Darstellung des Stibiobenzols stammen von H. Schmidt<sup>2)</sup>, der die Verbindung einmal bei der alkalischen Reduktion von Phenylstibonsäure mit Natriumdithionit in Form einer hellgelben Kristallmasse, ein zweites Mal bei der Reduktion von Phenylstibinigsäure-anhydrid in Eisessig mit Hypophosphit in Form eines amorphen braunen Pulvers und schließlich in einem dritten Fall unter ähnlichen Bedingungen auch in Form einer schwarzen, dem metallischen Antimon ähnlichen Substanz erhalten hat. Die angenommene Struktur wurde allerdings lediglich durch Antimonbestimmungen belegt. Später hat H. Lecoq<sup>3)</sup> eine ähnliche Substanz auch durch saure Reduktion von Phenylstibonsäure mit amalgamiertem Zink gewinnen können.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. W. Rapp, München 1954.

<sup>2)</sup> Chem. Fabrik v. Heyden, Dtsch. Reichs-Pat. 268451 (1913); C. 1914 I, 309; Liebigs Ann. Chem. 421, 221 f. [1920].

<sup>3)</sup> J. Pharm. Belgique 19, 133 [1937]; C. 1937 II, 2987.