

Über eine neue Synthese des Chrysin und anderer Oxyflavone

Von

R. SEKA und G. PROSCHE

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

(Eingegangen am 21. 8. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

KOSTANECKI und seine Mitarbeiter¹ haben eine Reihe von Synthesen der als Naturstoffe bedeutungsvollen Oxyflavone beschrieben, die über zahlreiche Zwischenstufen verlaufen. Die freien Hydroxylgruppen der Bausteine dieser Synthesen sind zumeist durch Verätherung geschützt; man stellt demnach bei diesen Synthesen die Äther der Oxyflavone her und muß am Ende der Synthese, wenn man zu den Oxyflavonen selbst gelangen will, die Äthergruppen durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure spalten.

J. ALLAN und R. ROBINSON haben im Jahre 1924 einen Weg zur Synthese der Oxyflavone aufgefunden, bei dem man die Verätherung der Hydroxylgruppen bei diesen Synthesen vermeidet². Dabei geht man von den entsprechenden Oxy-acetophenonen, z. B. vom Phloracetophenon aus, behandelt dieses Produkt in Gegenwart von Natriumbenzoat mit Benzoesäureanhydrid, gewinnt so das benzoylierte Oxyflavon, aus dem man dann durch Verseifung leicht das entsprechende Oxyflavon, in diesem speziellen Beispiele das Chrysin erhalten kann. ROBINSON und seine Mitarbeiter haben an einer Reihe von Beispielen die Vielseitigkeit und Verwendbarkeit dieser ausgezeichneten und praktischen Methode bewiesen.

Mit der Erprobung neuer Möglichkeiten für die Synthese der Oxyflavone beschäftigt, war unser Bestreben darauf gerichtet,

¹ Z. B. Chrysin: T. EMILEWICZ, St. v. KOSTANECKI und J. TAMBOR, Ber. dtsh. chem. Ges. **32** (1899) 2448; 3,3',4'-Trioxy-flavon: St. v. KOSTANECKI und A. ROZYCKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **34** (1901) 3721.

² J. ALLAN und R. ROBINSON, J. chem. Soc. London **125** (1924) 2192. Chrysin und 7-Oxyflavon: R. ROBINSON und KRISHNASAMI VENKATARAMAN, J. chem. Soc. London **1926**, 2344; 5-Oxyflavon: SHIGEHICO SUGASAWA, J. chem. Soc. London **1934**, 1483; 7,8-Dioxy-flavon: KRISHNASAMI VENKATARAMAN, J. chem. Soc. London **1929**, 2219 siehe auch WILSON BAKER, J. chem. Soc. London **1933**, 1381.

zu versuchen, Oxyflavone direkt aus den Phenolen und den entsprechenden ungesättigten Säurechloriden aufzubauen. Vielleicht könnte in gewissen Fällen damit die Synthese noch vereinfacht werden. Versuche, Flavonderivate aus den erwähnten Bausteinen aufzubauen, lagen bis jetzt nur bei den Oxyflavanonen (Dihydro-oxyflavonen), aber nicht bei den Oxyflavonen selbst vor³. Oxyflavone hingegen haben sowohl K. W. ROSENMUND und seine Mitarbeiter⁴, als auch beinahe gleichzeitig J. SHINODA und S. SATO⁵ mit Hilfe der FRIEDEL-CRAFTschen Synthese aufgebaut. Zu diesen Synthesen wurde jene Variation der Komponenten der FRIEDEL-CRAFTschen Reaktion verwendet, die zuerst von BEHN⁶ beschrieben wurde. Sie beruht im Wesentlichen auf der Erfahrung, daß in Gegenwart von Nitrobenzol Säurechloride mit freien Polyphenolen nach FRIEDEL-CRAFT unter Bildung der entsprechenden Ketone reagieren können. So zum Beispiel konnte aus der Aluminiumchlorid-Komplexverbindung des Phloroglucins und Zimtsäurechlorid in Gegenwart von Nitrobenzol das entsprechende 5, 7-Dioxy-flavanon gewonnen werden, wobei sich als Zwischenprodukt dieser Synthese das entsprechende Chalkon gebildet haben dürfte. Diese Art der Flavanonsynthese ist außerordentlich variierbar. Neben anderen als Naturstoffe bedeutungsvollen Oxyflavanonen haben J. SHINODA und M. KAWAGOE⁷ die Synthese des Hesperetins (des 4' Methoxy-3', 5, 7-trioxyflavons) und J. SHINODA und S. SATO⁸ die Synthese des Homo-eriodictyols (des 3' Methoxy-4', 5, 7-trioxyflavons) beschrieben.

Da die Angaben der japanischen Forscher uns nur in Auszügen zugänglich waren, die die Arbeitsvorschriften nicht erkennen ließen, haben wir die Synthesen dieser beiden Natur-

³ Das Verfahren von S. RUHMANN [Ber. deutsch. chem. Ges. **46** (1913) 2188] kann nur indirekt also auch hier wieder nur über die Äther Oxyflavone liefern, da aus den entsprechenden Natriumphenolaten und Phenylpropionssäureester zuerst die β -Oxyarylzimtsäure hergestellt und mit dieser dann der Flavonringschluß durchgeführt wird.

⁴ K. W. ROSENMUND und M. ROSENMUND, Ber. deutsch. chem. Ges. **61** (1928) 2608, siehe auch K. W. ROSENMUND und H. LOHFERT, Ber. deutsch. chem. Ges. **61** (1928) 2601.

⁵ J. SHINODA und S. SATO, J. pharm. Soc. Japan **48** (1928) 109; Chem. Zbl. II **1928**, 1885.

⁶ BEHN, Chem. Zbl. I **1898**, 1223.

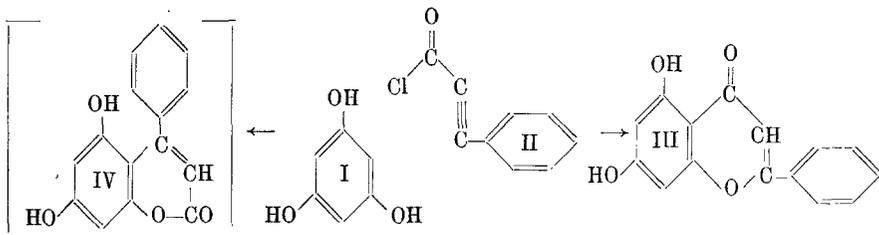
⁷ J. SHINODA und M. KAWAGOE, J. pharm. Soc. Japan **48** (1929) 119; Chem. Zbl. I **1929**, 245.

⁸ J. SHINODA und S. SATO, J. pharm. Soc. Japan **49** (1929) 7; Chem. Zbl. I **1929**, 1942.

stoffe wiederholt und dabei festgestellt, daß insbesondere die Reindarstellung des synth. Hesperetins Schwierigkeiten bereitet. Schließlich zeigte es sich, daß man dann am leichtesten zu kristallisierten Produkten kommt, wenn man die Rohprodukte vorsichtig im Hochvakuum sublimiert (Druck 0'003—0'005 mm Hg). Die genauen Arbeitsvorschriften für die Reinigung dieser Oxyflavone werden in einem Anhang, der dieser Untersuchung angeschlossen ist, mitgeteilt.

Die guten Erfahrungen bei der Synthese der Oxyflavanone nach dem durch BEHN und ROSENMUND bzw. SHINODA modifizierten FRIEDEL-CRAFT_{schen} Verfahren haben uns zu Versuchen geführt, auch Oxyflavone z. B. das Chrysin aus Phenol und Säurechlorid nach dem modifizierten FRIEDEL-CRAFT_{schen} Verfahren aufzubauen.

Aus dem Aluminiumchlorid-Komplex des Phloroglucins (I) und Phenyl-propionsäure-chlorid (II) in Nitrobenzol konnte, wenn



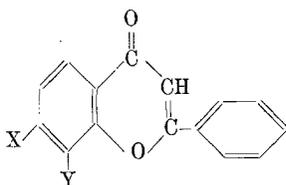
auch erst nach einem etwas schwierigeren Aufarbeitungsverfahren das Chrysin (das 5,7-Dioxy-flavon) III gewonnen werden. Prinzipiell könnte die Synthese natürlich auch in anderer Richtung etwa zur Bildung des 4-Phenyl-5,7-dioxy-cumarins IV führen; so haben z. B. E. FISCHER und OSMAN NOURI⁹ nachgewiesen, daß aus Zimtsäurenitril und Phloroglucin bei der HOESCH_{schen} Synthese nicht das entsprechende Chalkon (bzw. Oxyflavanon), sondern das 4-Phenyl-5,7-dioxy-dihydro-cumarin entsteht.

Die Entscheidung über die Konstitution des isolierten Stoffes konnte hier deshalb leicht erfolgen, weil beide möglichen Reaktionsprodukte, das Dioxy-flavon und das Dioxy-phenyl-cumarin bekannt sind. Das Reaktionsprodukt stimmt sowohl im Schmelzpunkt, als auch in allen anderen Eigenschaften mit dem Chrysin überein.

Weitere Versuche andere Oxyflavone unter Benützung verschiedener Phenole und substituierter Phenyl-propionsäure-chloride herzustellen, hatten bis jetzt nur in wenigen Fällen Erfolg.

⁹ E. FISCHER und O. NOURI, Ber. dtsh. chem. Ges. 50 (1917) 613.

So ergab Resorcin und Phenyl-propionsäure-chlorid das 7-Oxy-flavon (V) und Pyrogallol und Phenyl-propionsäure-chlorid das 7,8-Dioxy-flavon (VI).



V. X=OH Y=H
VI. X=OH Y=OH

Das aus Resorcin und Phenyl-propionsäure-chlorid dargestellte Produkt stimmt im Schmelzpunkt und den anderen Eigenschaften mit dem bekannten 7-Oxy-flavon¹⁰ überein und unterscheidet sich vollkommen von den anderen möglichen Reaktionsprodukten, dem 5-Oxy-flavon¹¹ und dem 7-Oxy-4-phenyl-cumarin¹². Das aus Pyrogallol und Phenyl-propionsäure-chlorid erhaltene Reaktionsprodukt ist sicher nicht identisch mit dem bei dieser Reaktion auch möglichen 7,8-Dioxy-4-phenyl-cumarin¹³. Mit Rücksicht auf die Lage des Schmelzpunktes und mit Rücksicht auf die chemischen Reaktionen ist anzunehmen, daß hier das 7,8-Dioxy-flavon¹⁴ vorliegt.

Kondensationsversuche von Phenyl-propionsäure-chlorid mit Brenzkatechin bzw. mit Hydrochinon sind bis jetzt erfolglos verlaufen; andere Versuche, bei denen Phloroglucin mit 3,4-Dimethoxy-propionsäure-chlorid bzw. mit 3,4-Dioxymethylen-phenyl-propionsäure-chlorid kondensiert wurde, scheinen, worauf insbesondere die Farbreaktionen der Reaktionsprodukte hindeuten, zu Oxy-flavonen zu führen, doch konnte bei diesen Reaktionen die Reindarstellung der Flavone bis jetzt noch nicht erreicht werden.

In allen Fällen bereitet die Reindarstellung der sich bei diesen Reaktionen nur in geringen Mengen bildenden Flavone deshalb Schwierigkeiten, weil sich neben den Flavonen zahlreiche

¹⁰ T. EMILEWICZ und ST. V. KOSTANECKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **31** (1898) 703; J. ALLAN und R. ROBINSON, J. chem. Soc. London **125** (1924) 2192; R. ROBINSON und KRISHNASAMI VENKATARAMAN, J. chem. Soc. London **1926**, 2344.

¹¹ SHIGEHICO SUGASAWA, J. chem. Soc. London **1934**, 1483.

¹² H. Y. FECHMANN und C. DUISBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **16** (1883) 2126.

¹³ ST. V. KOSTANECKI und C. WEBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **26** (1893) 2906; F. W. CANTER, A. R. MARTIN und A. ROBERTSON, J. chem. Soc. London **1931**, 1877.

¹⁴ WILSON BAKER, J. chem. Soc. London **1933**, 1388; KRISHNASAMI VENKATARAMAN, J. chem. Soc. London **1929**, 2219.

Nebenprodukte bilden, deren nähere Beschreibung erst dann erfolgen soll, wenn die Trennung und Konstitutionsaufklärung abgeschlossen ist.

Experimenteller Teil¹⁵.

Chrysin (5, 7-Dioxy-flavon).

2'4 g im Vakuum bei 120° getrocknetes Phloroglucin wurden durch schwaches Erwärmen am Wasserbade in 40 cm³ frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst, nach dem Erkalten 7'5 g feinst pulverisiertes Aluminiumchlorid zugesetzt und durch neuerliches Erwärmen die Phloroglucin-Aluminiumchlorid-Komplexverbindung hergestellt. Nach vollständigem Erkalten wurde zu dieser Lösung bei Feuchtigkeitsabschluß und Kühlung (Eis-Kochsalz-Kältemischung) 3'12 g Phenyl-propionsäure-chlorid, das in 30 cm³ Nitrobenzol gelöst war, unter ständigem Rühren tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch 14 Tage unter Feuchtigkeitsabschluß bei Zimmertemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde die braunschwarze, sehr viskose Lösung auf Eis gegossen, zur Zerlegung der Aluminiumverbindungen mit Salzsäure deutlich angesäuert und das Nitrobenzol möglichst quantitativ mit Wasserdampf abdestilliert. Dabei schied sich aus der braunen Lösung ein braunschwarzes, sehr sprödes Harz ab, das fein pulverisiert und im Vakuumexsikator möglichst getrocknet wurde. Da eine direkte Aufarbeitung des Harzes unmöglich war, wurde es feinst pulverisiert im Hochvakuum (0'01 bis 0'03 mm Hg) fraktioniert sublimiert. Neben Nitrobenzol, unverändertem Phloroglucin und anderen bis 250° sublimierenden Stoffen, begann bei Sublimationstemperaturen zwischen 250—300° das Chrysin, wenn auch noch nicht ganz rein, aber doch kristallisiert aus dem Harz heraus zu sublimieren. Die weitere Reinigung des Sublimates erfolgte auf Grund der Beobachtung, daß das Chrysin in Benzol fast unlöslich ist, während ölige Nebenprodukte durch kurzes Aufkochen mit Benzol entfernt werden können. Das so gereinigte, in schwach gelben Täfelchen kristallisierende Präparat gibt bei weiterem Umkristallisieren aus ganz verdünntem Alkohol bei langsamem Abkühlen gelbliche Blättchen, bei rascherem Abkühlen feine gelbe Nadelchen. Noch schönere und größere Kristalle erhält man dann, wenn man das aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Präparat noch einmal im Hoch-

¹⁵ Siehe Dissertationsarbeit GUSTAV PROSCHE, Graz.

vakuum sublimiert. Schmp. 274—275° (Schmp. nach den Angaben der Literatur¹⁶ 274°, 275°, Schmp. des 5, 7-Dioxy-4-phenyl-cumarins¹⁷ 234—235°). Das synthetische Chrysin zeigt dieselben Farbreaktionen, wie das Naturprodukt, insbesondere auch die von J. PICCARD und E. OPPENHEIM¹⁸ beschriebene charakteristische dunkel-orangerote Farbreaktion bei der Reduktion in Eisessig.

4·99 mg Sbst.: 12·97 mg CO₂, 1·85 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70·87, H 3·96.

Gef. „ 70·89, „ 4·14.

7-Oxy-flavon.

Die Reaktion nach FRIEDEL-CRAFT wurde genau so wie bei der Chrysin-synthese durchgeführt: aus 2·7 g Resorcin, gelöst in 40 cm³ frisch destilliertem Nitrobenzol und 9·6 g Aluminiumchlorid wurde die Aluminiumchlorid-Komplexverbindung hergestellt; unter Kühlung und Feuchtigkeitsabschluß wurde das Reaktionsgemisch nun tropfenweise unter dauerndem Rühren mit einer Lösung von 4 g Phenyl-propionsäure-chlorid in 30 cm³ Nitrobenzol versetzt. Die Reaktion lief nun 8 Stunden bei 0° und weitere 5 Tage bei Zimmertemperatur.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Salzsäure deutlich angesäuert und das als Lösungsmittel angewandte Nitrobenzol möglichst quantitativ mit Wasserdampf abdestilliert. Das braunschwarze Harz wurde getrocknet und fein pulverisiert. Als sich eine direkte Hochvakuumsublimation des Harzes als unmöglich erwies, wurde es durch Extraktion mit Äther am Soxhlet in „Ätherlösliche“ und „Ätherunlösliche“ Bestandteile zerlegt. Die „ätherlöslichen“ Bestandteile des Harzes kristallisierten teilweise nach dem Verjagen des Äthers. Sie wurden nach guter Trocknung im Exsikkator sehr vorsichtig im Hochvakuum fraktioniert sublimiert. Nach den ersten beiden Fraktionen, gewonnen durch je dreistündiges Sublimieren bei 150° bzw. 200°, wurde durch fünfständiges Sublimieren bei 250° neben öligen, lackartig erstarrenden Produkten, auch ein aus feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln bestehendes Sublimat gewonnen. Durch Auskochen mit Benzol wurde das Sublimat von öligen Begleitstoffen befreit und durch nochmalige Hochvakuumsublimation, die aber wegen der Zersetzlichkeit des Präparates zwischen 220—225° erfolgen muß, das 7-Oxy-flavon in analysenreiner Form gewonnen. Schmp. 240·8° (Schmp. des 7-Oxy-flavons nach den Angaben der Literatur¹⁰ 240°, Schmp. des 5-Oxy-flavons¹¹ 156—157°, Schmp. des 7-Oxy-4-phenyl-cumarins¹² 244°). Auch die anderen Eigenschaften und Reaktionen des Reaktionsproduktes stimmen mit den Eigenschaften des 7-Oxy-flavons überein.

3·22 mg Sbst.: 8·93 mg CO₂, 1·22 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₃. Ber. C 75·63, H 4·23.

Gef. „ 75·64, „ 4·24.

¹⁶ T. EMILEWICZ, ST. V. KOSTANECKI und J. TAMBOR, Ber. dtsh. chem. Ges. **32** (1899) 2448; E. ROBINSON und KRISHNASAMI VENKATARAMAN, J. chem. Soc. London **1926**, 2344.

¹⁷ ST. V. KOSTANECKI und C. WEBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **26** (1893) 2906.

¹⁸ J. PICCARD und E. OPPENHEIM, Helv. chim. Acta **6** (1923) 1009.

7, 8-Dioxy-flavon.

Die FRIEDEL-CRAFTSCHE Synthese wurde genau so wie bei der Chrysin-synthese durchgeführt; wegen der Luftempfindlichkeit des Pyrogallols wurde während der ganzen Reaktion, die unter ständigem Rühren durchgeführt wurde, zur Fernhaltung des Luftsauerstoffes unter Wasserstoff gearbeitet. 3·8 g Pyrogallol in 40 cm³ Nitrobenzol gelöst ergaben mit 12 g Aluminiumchlorid die entsprechende Aluminiumchlorid-Komplexverbindung, die unter Feuchtigkeitsabschluß und Kühlung mit einer Lösung von 5 g Phenyl-propionsäure-chlorid in 40 cm³ Benzol tropfenweise versetzt wurde. Nach achtstündigem Reagieren in der Kältemischung wurde das Reaktionsgemisch noch drei Tage bei Zimmertemperatur weiter geführt. Nun wurde auf Eis gegossen, mit Salzsäure deutlich angesäuert und das als Lösungsmittel für die Reaktion verwendete Nitrobenzol möglichst quantitativ mit Wasserdampf abdestilliert.

Das nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende sehr spröde, fast schwarze Harz wurde nach dem Trocknen durch sehr langsames Erhitzen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf Temperaturen zwischen 110—120° vom Nitrobenzol und anderen leichtflüchtigen Stoffen befreit, die sonst beim direkten Sublimieren das lästige Aufschäumen der Masse hervorrufen. Bei der nun folgenden Hochvakuumsublimation lag die das Oxyflavon enthaltende Fraktion bei Temperaturen zwischen 200 und 230°, doch muß bei größeren Mengen um die Ausbeute nicht zu verschlechtern bei etwas höheren Temperaturen, etwa 240—245° sublimiert werden. Das hat zur Folge, daß das Sublimat nicht mehr als kristalline Masse, sondern in der Wärme als gelbbraunes Öl anfällt, das nach dem Erkalten zu einer spröden, amorphen Masse erstarrt. Durch neuerliche Hochvakuumsublimation (0·003—0·005 mm Hg) bei einer 215° nicht überschreitenden Temperatur erhält man das Flavon kristallinisch. Weiteres Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und nochmaliges Sublimieren im Hochvakuum ergaben analysenreines 7, 8-Dioxy-flavon. Schmp. 240—241° (Schmp. des 7, 8-Dioxy-flavons nach den Angaben der Literatur¹¹ 243° bzw. 246°, Schmp. des 7, 8-Dioxy-4-phenyl-cumarins¹³ 190—192°.)

5·20 mg Sbst.: 13·54 mg CO₂, 1·90 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70·87, H 3·96.

Gef. „ 71·02, „ 4·08.

Anhang.

Reinigung des nat. Hesperetins (4' Methoxy-3', 5, 7-trioxy-flavanons).

Das bei der Hydrolyse des Glukosides Hesperidin entstehende Aglukon, Hesperetin, läßt sich bei der Sublimation im Hochvakuum (0·005 mm Hg) dann als kristalline Masse gewinnen, wenn die Erwärmung die Temperatur von 205° nicht überschreitet. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich das Hesperetin leicht unter Schmelzen und Braunwerden. Zur weiteren Reinigung wird das Sublimat in wenig Alkohol gelöst und heiß mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach dem Erkalten kristallisiert das Hesperetin in dünnen 6-seitigen, stark glänzenden Blättchen, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 110° den Schmp. 232·8° zeigen.

4·31 mg Sbst.: 10·08 mg CO₂, 1·84 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₆. Ber. C 63·56, H 4·67.

Gef. „ 63·79, „ 4·77.

Reinigung des synth. Hesperetins.

Die bei der Synthese des Hesperetins nach FRIEDEL-CRAFT bzw. nach J. SHINODA und M. KAWAGOYE⁷ gewonnenen Reaktionsprodukte, waren nur sehr schwer zur Kristallisation zu bringen und gaben auch nicht scharf stimmende Analysen. Zur besseren Reinigung wurden deshalb die Rohprodukte im Hochvakuum (0'003—0'004 mm Hg) bei 205° nicht überschreitenden Temperaturen, im Wesentlichen zwischen 200—205° sublimiert. Das so gewonnene kristallinische Sublimat wurde zur weiteren Reinigung nochmals vorsichtig sublimiert und dann zweimal aus verdünnten Alkohol umgelöst. Es kristallisiert in sechsseitigen stark lichtbrechenden Blättchen Schmp. 233° (nach dem Trocknen im Vakuum bei 110°) (Schmp. des nat. Hesperetins 232'8°, Mischschmelzpunkt Schmp. 233° ohne Depression).

4'12 mg Sbst.: 9'59 mg CO₂, 1'75 mg H₂O.

4'33 mg Sbst.: 3'37 mg AgJ.

C₁₆H₁₄O₆. Ber. C 63'56, H 4'67, OCH₃ 10'27.

Gef. „ 63'48, „ 4'75, „ 10'29.

Reinigung des synth. Homoeriodictyols (3' Methoxy-4', 5, 7-trioxyflavanons).

Die FRIEDEL-CRAFTsche Synthese des Homoeriodictyols nach J. SHINODA und S. SATO⁸ führt leichter als die Hesperetinsynthese zu kristallisierten Stoffen. Auch das Homoeriodictyol ergab bei 190—195° langsam im Hochvakuum (0'003 bis 0'005 mm Hg) sublimiert ein aus Kristallnadeln bestehendes Sublimat. Höhere Sublimationstemperaturen führen zum Schmelzen bzw. zur Zersetzung des Sublimationsproduktes. Durch Umkristallisieren aus verdünnten Alkohol erhält man das Homoeriodictyol in langen, an der Seite angeschrägten, oft zu kleinen Rosetten angeordneten Blättchen. Schmp. 324° (nach dem Trocknen im Vakuum bei 110°). (Schmp. nat. Homoeriodictyols¹⁹ 223°).

4'22 mg Sbst.: 9'84 mg CO₂, 1'77 mg H₂O.

4'06 mg Sbst.: 3'14 mg AgJ.

C₁₆H₁₄O₆. Ber. C 63'56, H 4'67, OCH₃ 10'27.

Gef. „ 63'60, „ 4'69, „ 10'22.

¹⁹ G. MOSSLER, Liebigs Ann. Chem. **351** (1907) 233; Mh. Chem. **28** (1907) 1029; F. B. POWER und F. TUTIN, J. chem. Soc. London **91** (1907) 887; Proc. chem. Soc. London **23** (1907) 243.