

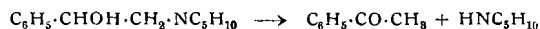
histaminica, Trasentin usw.²³). Vielfach zeigen sie am Uterus von Kaninchen, Meerschweinchen und Schafen eine den Mutterkorn-alkaloiden qualitativ vergleichbare Wirksamkeit.

Neuerdings haben Pyridinium-äthanoole als kapillaraktive Stoffe Interesse gewonnen, so als Hilfsmittel in der Viskosespinnerei²⁴).

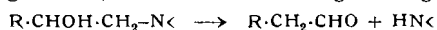
Während N-Oxymethyl-pyridiniumsalze sich nicht gewinnen lassen, sondern spontan in Formaldehyd und Pyridin + Säure zerfallen (vgl. Kapitel II, drittletzter Abschnitt), sind die Äther beständig und gut isolierbar. Das Octadecyl-oxymethyl-pyridiniumchlorid, $(C_{18}H_{37}OCH_2 \cdot NC_5H_5)^+Cl^-$, hat als „Velan“ Bedeutung in der Textilindustrie, wo es als Imprägnierungsmittel dient; nach Aufbringen auf die Faser wird das Pyridin thermisch (80 bis 100 °C) abgespalten, worauf der Rest amorph, wasserunlöslich und wasserabstoßend zurückbleibt²⁵). In diesem Zusammenhang sei kurz erwähnt, daß man die Bildung von Pyridiniumsalzen in der Praxis häufig anstrebt, um bestimmte Verbindungen, z. B. Farbstoffe, löslich zu machen. So behandeln etwa Ch. Gränacher und Mitarbeiter²⁶) o-Oxyazo-Pigmente mit p-Chlormethyl-benzoylchlorid in Pyridin, wobei Acylierung und zugleich Bildung des löslichen quaternären Pyridiniumsalzes stattfindet. Die Rückverwandlung ins Ausgangspigment gelingt schon durch warme Alkalicarbonat-Lösung.

Hydramin-Spaltungen

Das normale Produkt der katalytischen Hydrierung von Phenacyl-pyridiniumhalogenid ist, wie erwähnt, das Phenylpiperidino-äthanol des Typs $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Diese Verbindung hat P. Rabe unmittelbar aus der Phenacyl-Verbindung dargestellt²⁷), um sie als Modellsubstanz für die an den China-alkaloiden schon von L. Pasteur²⁸) gefundene sog. „Hydraminspaltung“ zu benutzen. Danach ist zu erwarten, daß verdünnte Säuren nach



zu Acetophenon und Piperidin spalten würden. Die Spaltung ist ihm aber nicht gelungen. Später haben F. Kröhnke und A. Schulze²⁹) gezeigt, daß sie gut möglich ist, wenn man nicht Eisessig, sondern Phosphorsäure verwendet. Sie verläuft aber anders, als es Rabe erwartet hatte: es entsteht dabei nicht Acetophenon, sondern der ihm isomere Phenyl-acetaldehyd in 70% Ausbeute, die sich durch Abfangen mit p-Nitro-phenylhydrazin noch steigern läßt. Das andere quantitativ entsprechende Spaltstück ist natürlich Piperidin. Damit ist eine „Hydramin-Spaltung II. Art“ gefunden, die nach der Gesamtgleichung verläuft:



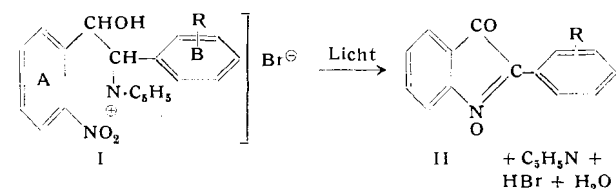
Dieser andersartige Verlauf dürfte darin begründet sein, daß bei der Spaltung II. Art die CH_2 -Gruppe nicht substituiert ist.

Isatogene

Lichtchemische Synthese aus Pyridinium-äthanol³⁰).

Alle Pyridinium-, Chinolinium- und Isochinolinium-äthanoole mit einer aus dem Aldehyd stammenden ortho-ständigen Nitro-Gruppe (I) gehen — am besten in

verd. essigsaurer Lösung — durch Belichten mit Sonnen- oder künstlichem UV-Licht (260–290 mμ), meist schnell und vollständig, in Isatogene (II) über³⁰), also Indol-Derivate, die zugleich cyclische Nitrone sind:



2-(3',4'-Dichlorphenyl)-isatogen³¹)

250 mg des Pyridinium-äthanol aus 3,4-Dichlor-benzyl-pyridiniumbromid und o-Nitro-benzaldehyd³²) in 14 cm³ 50proz. Essigsäure läßt man in einem Reagenzglas 2 Tage im Freien hängen; es haben sich danach 152 mg = 98% d. Th. des Isatogens abgeschieden; rote, 6 stg.-Tafeln, Fp 199/200 °C. Das gleiche Isatogen erhält man in 93% der theoret. Ausbeute, wenn man die essigsaurer Lösung des Pyridiniumäthanol 3 h in 20 cm Abstand mit einer 300 Watt UV-Lampe in einer offenen Schale von oben belichtet, wobei das Isatogen, das den weiteren Lichtzutritt erschwert, von Zeit zu Zeit abgesaugt wird.

Da die Pyridinium-äthanoole leicht zugänglich sind³³), so stellt dieser Weg wohl den einfachsten für die Gewinnung von Isatogenen des Typs II dar.

Eine große Zahl meistens bisher unbekannter Isatogene konnte leicht dargestellt werden; darunter auch das 2-Vinyl- und das 2-Styryl-isatogen aus den zugehörigen Allyl- bzw. Cinnamyl-pyridinium-äthanol³⁴).

VI. Vinyl-pyridiniumsalze

Darstellung:

N-Vinyl-quartäre Salze, also solche mit einer dem quartären Stickstoff benachbarten Doppelbindung, sind nur in spärlicher Zahl bekannt. Aus der Reihe des Pyridins scheint bis 1936 nur das sog. „Pyridin-neurin“ (I³), als Goldsalz, beschrieben worden zu sein, dessen Darstellung aus β-Brom-äthyl-pyridiniumbromid mit Silberoxyd kaum eine lohnende Verallgemeinerung zulassen dürfte. Zugänglicher sind seine Carboxy-Derivate, das sog. „Acrylsäure-“ bzw. „Maleinsäure-pyridiniumbetain“ von P. Pfeiffer und A. Langenberg³) und deren Salze. Neuerdings haben W. Reppe und Mitarbb.³) N-Vinyl-ammonium-Verbindungen aus Acetylen und tert. Aminen erhalten. Bei dieser „Vinylierungs-Reaktion“ läßt man auf die wäßrige Lösung bzw. Suspension von tert. Aminen, vor allem den einfachen, aliphatischen, sowie den N-Alkylpyrrolidinen, Acetylen unter Druck von etwa 15 atü. bei 60 °C und $p_H > 7$ einwirken; so entsteht z. B. Neurin fast quantitativ aus Trimethylamin und Acetylen. Es ist bisher nicht bekannt geworden, ob so etwa ω-Styryl-pyridinium-Salz aus Phenylacetylen und Pyridin synthetisiert werden kann.

Bereits vor Jahren haben F. Kröhnke und Joh. Wolff⁴) einen allgemeinen Weg zu substituierten N-Vinyl-pyridiniumsalzen (II) angegeben. Sie gehen von den „Py-

³¹) Dieselben, ebenda 85, 383/4 [1952].

³²) Dieselben, ebenda 85, 375, Tabelle Nr. 21.

³³) Dieselben, ebenda 85, 368 [1952].

³⁴) F. Kröhnke, G. Kröhnke u. I. Vogt, unveröffentl.

¹) E. Schmidt, Arch. Pharmaz. 257, 183ff., 206 [1913].

²) P. Pfeiffer u. A. Langenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2935 [1910].

³) W. Reppe, O. Hecht u. H. Kröper: „Neuere Entwickl. auf dem Gebiet d. Chemie des Acetylen u. Kohlenoxyds“ in „Fiat Rev. of German Sci.“, 36, 30/32 [1948]; DRP. 744 414 v. 18. 8. 1939. F. P. 879 320 v. 16. 2. 1942. Die entstehenden N-Vinyl-quartären Salze scheinen vor allem für die Schädlingsbekämpfung geeignet zu sein.

⁴) DRP. 682 255 v. 10. 7. 1936, ausgegeben am 11. 10. 1939: „Verfahren zur Darstellung von substit. Vinylpyridinium-Verbindungen“; vgl. auch Joh. Wolff, Dissertat. Univers. Berlin 1936; F. Kröhnke, Joh. Wolff u. G. Jentzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 84, 399 [1951].

²³) Über ihre physiolog. Wirkungen vgl. F. Kröhnke, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 2003 [1939]. Sie sind von Prof. F. W. Krzywanek u. J. Brüggemann, s. Zt. Berlin, sowie von Prof. K. Zipf, s. Zt. Königsberg, untersucht worden.

²⁴) N. V. Kunstzijdespinnerij Nyma, Holl. Pat. 597 13 v. 15. 7. 1947; T. A. H. Blaas u. J. B. Blaas, Amer. Pat. 2 451 148 v. 12. 10. 1948.

²⁵) A. J. Hall, Chem. Abstr. 42, 375 [1948]; s. auch E. Zerner u. P. J. Pollak, ebenda 1944, 5414; F. V. Davis, ebenda 1947, 6724f.

²⁶) Helv. Chim. Acta 24, 46 E [1941]; vgl. auch V. N. Ufimtzev, Chem. Abstr. 1942, 3361^o.

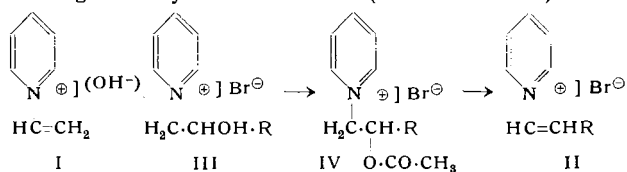
²⁷) Mit W. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 365, 377 [1909].

²⁸) L. Pasteur, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 37, 110 [1853].

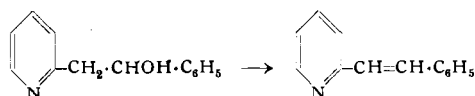
²⁹) Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1154 [1942]; dort auch der Versuch einer Deutung.

³⁰) F. Kröhnke u. I. Vogt, Ber. dtsh. chem. Ges. 85, 376 [1952].

ridinium-äthanolen“ (s. Kapitel V) aus, die — über ihre Acyl-Derivate — unter recht energischen Bedingungen meist glatt dehydratisierbar sind (III → IV → II):



Die Bildung des α -Stilbazols aus dem entspr. Äthanol:



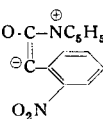
gelingt schon mit milden Mitteln⁵⁾.

Meist führt mehrstündiges Erhitzen der Pyridinium-äthanole mit Benzoylchlorid auf 190 °C in befriedigender Weise zum Ziel. Mindestens ebenso gut eignet sich längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Eisessig (1 : 1) im Autoklaven auf 210–220 °C in zugeschmolzenen Ampullen. Nach beiden Methoden wurden in Ausbeuten von meist 80–90% d. Th. N-Vinyl-pyridiniumsalze der Formel II dargestellt.

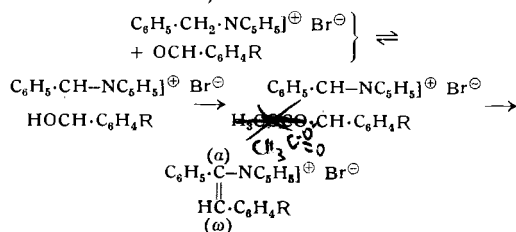
Bei Pyridinium-äthanolen mit aliphatischem Rest R (Formel III) gelang die Wasserabspaltung noch nicht. So bleibt bei dem Pyridinium-äthanol aus Chloral, $\text{CCl}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Br}^-$, selbst die energische Einwirkung von Benzoylchlorid bei der Bildung des Benzoyl-Derivates stehen. Das gleiche gilt übrigens für das Pyridinium-äthanol aus o-Nitro-benzaldehyd (III, R = $-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$).

Kürzlich haben sich auch L. C. King und W. B. Brownell⁶⁾ mit den nach der genannten Methode⁴⁾ dargestellten ω -Styryl-pyridinium-⁷⁾, 4-amyl-pyridinium-, β -picolinium- und -isocholinium-Salzen befaßt, um sie auf tumor-schädigende Wirkung zu prüfen.

In wenigen Fällen entstehen die Vinylsalze unmittelbar bei der Kondensationsreaktion der Aldehyde mit Pyridiniumsalzen in alkalisch-alkoholischer Lösung, so mit Veratrum-⁸⁾ und Anisaldehyd⁹⁾, aber stets in geringer Menge. Die Kondensation von Anilino-formylmethyl-pyridiniumchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^+\text{NC}_5\text{H}_5$ und o-Nitrobenzaldehyd führt — mit Natronlauge als Katalysator — in 20% Ausbeute zum roten Betain⁹⁾:



Leichter als die Pyridinium-äthanole des genannten Typs werden die aus Allyl-, Cinnamyl- und (subst.) Benzylpyridiniumsalzen + Aldehyden dehydratisiert, nämlich bereits unter den Bedingungen einer milden „Perkin-Reaktion“. Es ist dabei sehr vorteilhaft, daß man Kondensation, Acylierung und Dehydratisierung zu einer Operation zusammenziehen kann¹⁰⁾.



⁵⁾ V. Baurath, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2719 [1887]; 21, 818 [1888]; E. Roth, ebenda 33, 3478 [1908]; K. Löffler u. H. Grunert, ebenda 40, 1342 [1907]; nach den letztgenannten Autoren entsteht bereits bei 135 °C hauptsächlich Stilbazol.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 2507 [1950].

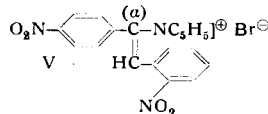
⁷⁾ Man kann die meisten N-Vinyl-pyridiniumsalze auch als ω -Styrylpyridinium-Salze auffassen.

⁸⁾ F. Kröhnke, unveröffentl.

⁹⁾ F. Kröhnke u. Cl. Thoma, unveröffentl.

¹⁰⁾ F. Kröhnke u. M. Meyer-Delius, Chem. Ber. 84, 411 [1951]; F. Kröhnke u. G. Jentsch, ebenda 84, 948 [1951].

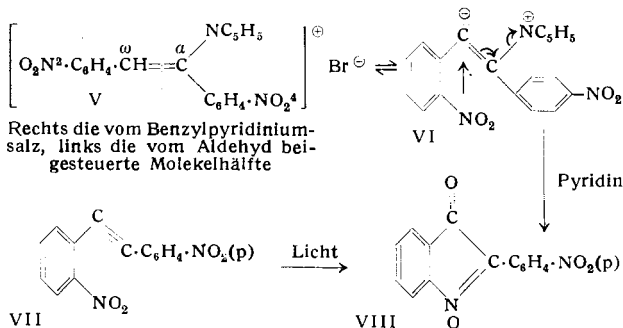
N-[α -(p'-Nitrophenyl)-o-nitrostyryl]-pyridiniumbromid¹¹⁾



20 g p-Nitrobenzyl-pyridiniumbromid und 15,4 g o-Nitrobenzaldehyd in 200 cm³ Essigsäureanhydrid + 10 cm³ Eisessig werden mit 4 g entwässertem Kaliumacetat 31 h auf 75 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt kristallisiert dabei schon teilweise aus. Die Ausbeute an V beträgt nach dem Aufarbeiten¹²⁾ 81,5% d. Th. Fp aus Eisessig oder 12 Tln. Wasser 306–308 °C. Fast noch günstiger wird V erhalten aus dem zugehörigen Pyridiniumäthanol, das quantitativ aus p-Nitrobenzyl-pyridiniumbromid mit o-Nitrobenzaldehyd in alkalisch-alkoholischer Lösung¹³⁾ entsteht, mit Essigsäureanhydrid + Pyridin in 1 h bei 100 °C¹¹⁾. Die Ausbeuten sind, wenn nicht wenigstens eine der Komponenten eine Nitro-Gruppe trägt, nach beiden Verfahren meistens geringer.

Verhalten gegen alkalische Mittel

Besonderes Interesse und ihre Bedeutung erhalten die Vinylpyridiniumsalze durch die Veränderungen, die sie durch alkalische Mittel erleiden. Je nach der Art des Vorgehens kommt man, in jeweils guten Ausbeuten, zu recht verschiedenen Verbindungen. Wir betrachten dabei zunächst wieder die mit einer o-Nitro-Gruppe in der Aldehydhälfte, also etwa V. Im Gegensatz zu dem zugehörigen Pyridinium-äthanol (vgl. Kapitel V) wird dieses Salz unter Licht-einwirkung gar nicht verändert; um so glatter aber bei Einwirkung von 2 n Sodalösung in der Kälte, oder von heißem Pyridin, dem man pro Mol Salz 1 Mol Diäthylamin zusetzt. Es entsteht ein Isatogen:



Darstellung von 2-(4'-Nitrophenyl)-isatogen (VIII)¹⁴⁾

a) mit Sodalösung: 5 g Bromid V in 150 cm³ 33proz. Alkohol versetzt man bei etwa 45 °C mit 10 cm³ 2 n Na₂CO₃. Es fällt sofort ein tomatenfarbener Niederschlag aus, den man mitsamt der Lösung 24 h bei 20 °C stehenläßt: 2,2 g rote, gebogene Nadeln. Die Mutterlauge versetzt man mit 10 cm³ 2 n Sodalösung und hält dann 2 h bei 50–60 °C; 0,88 g des gleichen, etwas reineren Produktes. Man wäscht die vereinigten Gesamtausbeuten mit kaltem Aceton, wobei 2,85 g leuchtend zinnoberrote Kristalle (91% d. Th.) hinterbleiben.

In der wäßrigen-alkohol. Mutterlauge der Isatogen-Darstellung wird das abgespaltene Pyridin durch Versetzen mit Pikrinsäure als Molekel-Verbindung von Pyridin-pikrat + Natriumpikrat¹⁵⁾ nachgewiesen: gelbe, feine Nadeln aus wenig Wasser, Fp 235 °C (Zers.).

b) mit Pyridin + Diäthylamin: 300 mg des Bromids V kocht man 2 h mit 10 cm³ Pyridin + 2 cm³ Wasser; nach dem Abkühlen kristallisieren 30 mg Isatogen aus. Die Mutterlauge liefert nach 3 h Rückkochen unter Zusatz von 0,15 cm³ Diäthylamin weitere 112 mg. Gesamtausbeute an sehr reinem Produkt, Fp 250 °C, 77% d. Th.

Zur Analyse wird das Isatogen VIII aus 40 Tln. Dioxan umgelöst, woraus lange, gerade, zinnoberrote Blättchen erscheinen, die bis 100 °C keinen Verlust beim Trocknen zeigen; Fp 250 bis 254 °C (Zers.).

Auch aus den Acyl-Derivaten der Pyridiniumäthanole entstehen mit heißem Pyridin + 1 Mol Diäthylamin die

¹¹⁾ F. Kröhnke u. M. Meyer-Delius, ebenda 84, 937 [1951].

¹²⁾ Ebenda 84, 416 [1951].

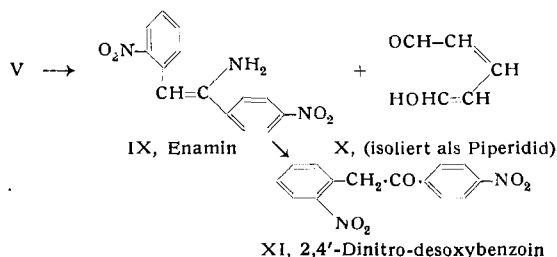
¹³⁾ Ebenda 84, 396 [1951].

¹⁴⁾ F. Kröhnke u. M. Meyer-Delius, Chem. Ber. 84, 938 [1951].

¹⁵⁾ F. Krollpfeiffer u. E. Braun, ebenda 69, 2523 [1936].

Isatogene, soweit in ihnen eine aus dem Aldehyd stammende o-Nitro-Gruppe vorliegt.

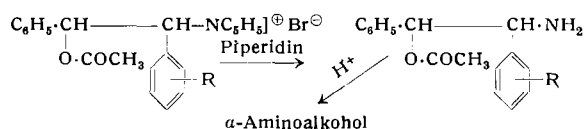
Die Verwendung eines Überschusses an sekundärer Base führt — und zwar ebenfalls wieder mit sehr guten Ausbeuten — zu einem ganz anderen Resultat. In dem nun stärker alkalischen Milieu ist die Primärreaktion die Öffnung des Pyridinium-Ringes (hier wie wohl stets über die Stufen: Carbeniat-Zwitterion → Pseudobase):



und man erhält das orangefarbene, recht beständige Enamin IX und aus der Mutterlauge davon das „Piperidid“ des Glutaconaldehyds (X), das, wie sich zeigt, am besten als Perchlorat isoliert wird¹⁶). Es handelt sich also um eine „Zincke-Aufspaltung“ besonderer Art: eine aliphatische Doppelbindung ist hier anscheinend ebenso wirksam wie eine durch mindestens zwei Nitro-Gruppen „aktivierte“, aromatische. Denn eine gleiche Öffnung erleiden auch z. B. Vinyl-pyridiniumsalze ohne Nitro-Gruppen¹⁷).

Charakteristisch für die Enamine des Typs IX ist es nun, daß sie mit Säuren quantitativ in die Desoxybenzoine (XI) übergehen. Bei entspr. Synthesen, durch die zahlreiche Desoxybenzoine unschwer dargestellt wurden, war eine Isolierung des Enamins in keinem Falle notwendig¹⁶).

In Piperidin kann man erreichen, daß in den Acyl-Derivaten der Pyridinium-äthanoile die Aufspaltung des Pyridinium-Ringes vor der Abspaltung der Essigsäure bevorzugt wird. Es liegen somit nach der Aufspaltung Acyl-Derivate von α -Aminoalkoholen vor¹⁶), die mit heißer 2 n Säure leicht in die α -Aminoalkohole übergehen:



Die thermische Zersetzung der Vinyl-pyridiniumsalze wird in Kapitel VII behandelt.

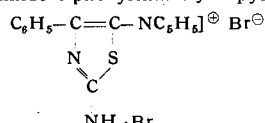
VII.

Synthesen durch thermische Zersetzung

Thermische Zersetzungen von Pyridiniumsalzen, etwa im Hochvakuum, bedeuten einen aussichtsreichen aber noch verhältnismäßig wenig benutzten Weg der Synthese mit Hilfe von Pyridiniumsalzen. Sie sind keine Domäne der Pyridiniumsalze, gelingen hier aber besonders gut, wohl weil die Bindung zwischen dem N-Substituenten (vor allem Benzyl-, Allyl- usw.) und dem Pyridinium-Stickstoff durch die N=C-Doppelbindung labilisiert wird: so wird Benzylpyridiniumchlorid durch einstündiges Kochen mit wäßri-

¹⁶) F. Kröhnke u. I. Vogt, unveröffentl.

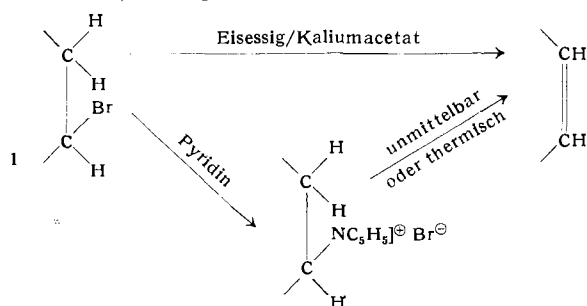
¹⁷) Selbst das 2-Amido-4-phenylthiazolyl-5-pyridiniumbromid,



wird mit Alkali tiefrot, es scheidet sich eine schwarzbraune Substanz ab von der Formel eines „Zincke-Aldehyds“, bzw. dessen Oxymethylenform: Dr. H. Timmler, Privatmittelteil.

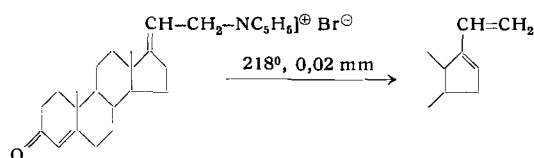
ger Natriumsulfid-Lösung zu $\frac{2}{3}$ in Pyridin und Benzylsulfid gespalten¹). Wesensverwandt ist die Sulfid-Spaltung des Vitamins B₁. Diese charakteristische Lokkerung macht C-Alkylierungen mit Pyridiniumsalzen möglich, die im Kapitel VIII erwähnt werden.

Lange bekannt ist die Wanderung der Alkyl-Gruppen im Alkyl-pyridiniumhalogenid an das α - oder γ -C-Atom durch Erhitzen auf 300 °C²); ebenso weiß man etwa, daß das Diphenylmethyl-pyridiniumbromid thermisch in Tetraphenyläthan und Diphenylmethan neben wenig 2-(Diphenyl-methyl)-pyridin übergeht³). — Die Abspaltung von Pyridinhydrobromid aus der Gruppierung I zur Erzeugung einer Doppelbindung bedeutet einen scheinbaren Umweg, soweit sie nicht in einer Operation, also ohne nachträgliche Destillation, gelingt. Sie läßt sich ja grundsätzlich auch durch Abspaltung von H-Halogen mit Kaliumacetat/Eisessig usf. erreichen:



Doch ist meistens die thermische Spaltung der Pyridiniumsalze — trotz des Umweges — ergiebiger. So finden Ruzicka, Plattner und Aeschbacher⁴), das Cholestononyl-pyridiniumbromid bei der „destruktiven Destillation“ bei 250–300°/10 mm überraschend glatt das Δ^4 -Cholestenon (statt des erwarteten Δ^1 -Cholestenons, also unter Verlagerung der Doppelbindung) gibt, während die Abspaltung von HBr aus dem Cholestononyl-bromid mit Eisessig/Kaliumacetat eine viel schlechtere Ausbeute liefert⁵).

Die thermische Abspaltung von Pyridin-HBr aus dem Pyridiniumsalz des 21-Brom-pregnadien-(4,17)-ons-(3) im Hochvakuum, die wohl zum Pregnatrien-(4,16,20)-on(3) führt (H. Reich)⁶), hat Interesse, weil der Pyridinium-Rest sich das zu seiner Abspaltung nötige H-Atom aus einem δ -ständigen C-Atom holt.



Schöne Beispiele für die Brauchbarkeit der Hochvakuum-Destillation von Pyridiniumsalzen auf dem Steroid-Gebiet bringen E. Müller, A. Langerbeck und H. Neuhoff⁷). Die Pyridiniumsalze (III) stellen sie dabei aus α,β -ungesättigten Ketonen (II) über mehrere plausibel gemachte

¹) H. R. Snyder u. J. C. Speck, J. Amer. chem. Soc. 61, 668, 2895 [1939].

²) A. Ladenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 2059 [1883]; 17, 772 [1884]; N-Benzyl-pyridiniumchlorid wird in Gegenwart eines Kupferkatalysators schon bei 230 °C in 2- und 4-Benzyl-pyridinium umgelagert (Ausbeute 33 %): C. H. G. Hands u. F. B. Whitt, J. Soc. chem. Ind. 66, 407/9 [1947].

³) A. E. Tschitschibabin, Journ. Russ. phys. chem. Ges. 34, 133 (Chem. Zbl. 1902, I, 1301).

⁴) L. Ruzicka, Pl. A. Plattner u. R. Aeschbacher, Helv. Chim. Acta 27, 866 [1938]; ein weiteres Beispiel: L. Ruzicka, O. Jeger u. W. Ingold, ebenda 27, 1859 [1944].

⁵) Vgl. auch A. Butenandt, Schwed. P. 111450 [1940]; Chem. Zbl. 1947, 1875.

⁶) H. Reich, Helv. Chim. Acta 23, 220, 223 [1940].

⁷) Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 141 [1944].