

## 269. Kyosuke Tsuda und Seikichi Kitagawa: Über Sojabohnen-Saponin (IV. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 6. Juli 1938.)

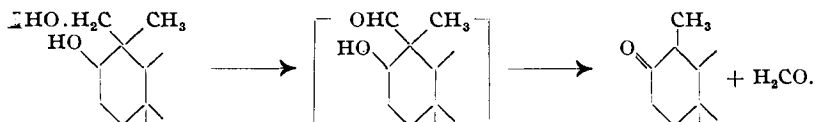
In der III. Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir durch  $\text{CrO}_3$ -Oxydation des Soja-Sapogenols B,  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ , ein Diketon  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_2$  in schlechter Ausbeute erhalten. Durch Anwendung anderer Oxydationsmittel suchten wir nun die Ausbeute zu verbessern.

Behandelt man Soja-Sapogenol B mit  $\text{KMnO}_4$  in siedendem Aceton, so verläuft die Oxydation sehr langsam. Man gewinnt dabei nicht das Diketon, sondern neutrale Krystalle vom Zers.-Pkt.  $218^\circ$  in schlechter Ausbeute. Sie besitzen die Zusammensetzung  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ , bilden ein Monooxim vom Zers.-Pkt.  $244^\circ$  und ein Diacetat vom Schmp.  $146^\circ$ . Bei dieser Oxydation ist also eine Monooxo-Verbindung entstanden.

Nun wollten wir das Sapogenol mit aktivem Kupfer dehydrieren. Bekanntlich<sup>2)</sup> geben mannigfaltige primäre bzw. sekundäre Alkohole bei der Kupfer-Dehydrierung die entsprechenden Aldehyde bzw. Ketone; von einem pentacyclischen Triterpenalkohol ist aber kein entsprechendes Beispiel bekannt. Daher versuchten wir es zuerst mit Hederagenin-methylester. Erhitzt man Methylhederagenin,  $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_4$ , mit Kupferbronze und destilliert im Hochvakuum, so erhält man Krystalle vom Schmp.  $203^\circ$  in etwa 70-proz. Ausbeute. In den flüchtigen Gasen kann man etwa 1 Mol. Formaldehyd als Formaldehyd-Dimeton nachweisen. Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ ,  $[\alpha]_D: +104.9^\circ$ ; sie wurden mit Methylhedragon<sup>3)</sup>, das man durch  $\text{CrO}_3$ -Oxydation des Methylhederagenins erhalten kann, durch direkten Vergleich identifiziert.

Soja-Sapogenol B wurde ganz entsprechend dehydriert. Es gab beim Erhitzen mit Kupferbronze Formaldehyd und dasselbe Diketon  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_2$  (Schmp.  $256^\circ$ ), das wir schon durch  $\text{CrO}_3$ -Oxydation des Soja-Sapogenols B erhalten hatten<sup>4)</sup>.

Die Kupfer-Dehydrierung beider Sapogenole verläuft also ganz analog wie die  $\text{CrO}_3$ -Oxydation. Den Vorgang kann man wie folgt erklären:



Diese Veränderung, die bei den Sapogenolen mit demselben 1,3-Glykol-Skelett spezifisch ist, wurde auch bei der Kupfer-Dehydrierung von Soja-

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: B. **71**, 790 [1938].

<sup>2)</sup> P. Sabatier u. J. B. Senderens, Ann. Chim. [8] **4**, 467 [1905]; L. Bouveault u. R. Locquin, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 650 [1906]; G. B. Neave, Analyst **34**, 346 [1909]; Journ. chem. Soc. London **101**, 513 [1912]; L. Ruzicka, Helv. chim. Acta **7**, 90 [1924]; K. W. Rosenmund u. F. Zetzsche, B. **54**, 425, 1092, 2033 [1921]; W. Treibs, B. **60**, 2335 [1927]; W. A. Sexton, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2825; C. Schöpf, B. **66**, 298 [1933].

<sup>3)</sup> W. A. Jacobs, Journ. biol. Chem. **69**, 645 [1926]; Z. Kitasato, Acta phytochim. **6**, 198 [1932].

<sup>4)</sup> B. **71**, 791 [1938].

Sapogenol C, C-Dihydrid und Soja-Sapogenol D bemerkt. Jedes Sapogenol gab dabei Formaldehyd und ein um je ein Kohlenstoff- und ein Sauerstoffatom ärmeres Monoketon, deren Eigenschaften folgende Tafel zeigt.

Soja-Sapogenol	Formel	Dehydrierter Stoff		
		Schmp.	Formel	Monoxim (Zers.-Pkt.)
C	$C_{30}H_{50}O_2$	215°	$C_{29}H_{48}O$	231°
C-Dihydrid	$C_{30}H_{52}O_2$	207°	$C_{29}H_{48}O$	215°
D	$C_{30}H_{50}O_3$	202°	$C_{29}H_{46}O_2$	223°

Soja-Sapogenol C und D besitzen also dieselbe 1.3-Glykol-Gruppe wie Hederagenin und Soja-Sapogenol B.

Bei Dihydrobetulin<sup>5)</sup>  $C_{30}H_{52}O_2$ , einem isomeren Triterpen-Alkohol von Dihydro-Soja-Sapogenol C, verlief die Reaktion anders. Beim Erhitzen des Dihydrobetulins mit Kupferbronze erfolgte lebhaft Gas-Entwicklung bei 320°. Als Reaktionsprodukt wurden Krystalle vom Zers.-Pkt. 183—185° erhalten; in den abgespaltenen Gasen konnten wir keinen Formaldehyd nachweisen. Das Reaktionsprodukt besitzt die Zusammensetzung  $C_{30}H_{48}O_2$ , bildet ein Dioxim vom Zers.-Pkt. 275° und gibt mit fuchsinschwefliger Säure Rotfärbung.

Nach L. Ruzicka und Mitarbeitern<sup>6)</sup> gibt Dihydrobetulin bei der  $CrO_3$ -Oxydation kein Keton, das um je ein Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atom ärmer ist, sondern Dihydrobetulonsäure, eine Ketocarbonsäure mit gleicher Kohlenstoff-Zahl. Nach ihnen steht eine  $CH_2OH$ -Gruppe in Betulin am tertiären Kohlenstoff-Atom, und zwar in isolierter Stellung zum anderen, sekundären, Hydroxyl.

Das oben beschriebene Dehydrierungsprodukt des Dihydrobetulins, das dieselbe Kohlenstoff-Zahl wie Dihydrobetulin besitzt, stellt also den Ketoaldehyd dar, welcher der Dihydrobetulonsäure entspricht.

Die Einwirkung von Kupfer auf Triterpen-Alkohole erweist sich somit als höchst einfaches Verfahren zur Herstellung von Triterpen-Ketonen bzw. -Aldehyden und als geeignetes Mittel zur Beurteilung der Stellung ihrer Hydroxyle.

Hrn. Prof. E. Ochiai sind wir für freundliche Leitung zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Soja-Sapogenols B mit Kaliumpermanganat.

Eine Lösung von 5 g Soja-Sapogenol B in 100 ccm Aceton wurde zum Sieden erhitzt und unter Umrühren eine Lösung von 6.5 g  $KMnO_4$  in 200 ccm Aceton im Verlauf von 2.5 Stdn. eingetropt. Nach vollständiger Entfärbung wurde das Reaktionsgemisch vom Manganschlamm abgesaugt

<sup>5)</sup> Das Betulin war liebenswürdigerweise von Hrn. Prof. Y. Asahina zur Verfügung gestellt worden, wofür wir ihm herzlichst danken.

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta **15**, 444 [1932]; **19**, 506 [1936].

und auf dem Wasserbade eingeeengt, wobei sich ein Krystallpulver abschied. Der so erhaltene Stoff war unlöslich in verd. Kalilauge; er zeigte nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton keinen scharfen Schmelzpunkt. Zur Reinigung wurde der Stoff in 30 ccm Aceton gelöst und auf aktiviertem Aluminiumoxyd (Länge 15 cm, Durchmesser 1.5 cm) chromatographiert. Die ersten 20 ccm Filtrate gaben nach dem Abdampfen und Umlösen aus Aceton farblose Blättchen vom Zers.-Pkt. 218°.

3.010 mg Sbst.: 8.685 mg CO<sub>2</sub>, 2.910 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.0, H 10.5. Gef. C 78.69, H 10.82.

Oxim: Eine kleine Probe wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat 2 Stdn. in wäßr. Methanol gekocht. Nach dem Fällern mit Wasser wurde das Oxim aus Methanol umkrystallisiert. Nadeln, Zers.-Pkt. 244°.

3.665 mg Sbst.: 10.315 mg CO<sub>2</sub>, 3.480 mg H<sub>2</sub>O. — 3.580 mg Sbst.: 0.110 ccm N (15.5°, 761 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (NOH). Ber. C 76.5, H 10.4, N 2.99. Gef. C 76.76, H 10.62, N 3.57.

Acetat: 0.2 g Oxydationsprodukt wurden mit einer Lösung von 1 ccm Essigsäureanhydrid in 50 ccm Pyridin versetzt. Nach 1-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Öl wurde in 10 ccm Benzol gelöst, durch eine Aluminiumoxyd-Säule (Länge 20 cm, Durchmesser 1 cm) filtriert und mit 30 ccm Aceton-Benzol (1 : 1) entwickelt. Die gesamten Filtrate hinterließen beim Abdampfen des Lösungsmittels ein farbloses krystallinisches Acetat, das nach Umlösen aus Methanol in feinen winzigen Nadeln krystallisierte: Schmp. 146.5°.

3.025 mg Sbst.: 8.345 mg CO<sub>2</sub>, 2.605 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>. Ber. C 75.6, H 9.6. Gef. C 75.24, H 9.64.

Der oben erwähnte Manganschlamm wurde 2-mal mit heißem Methanol ausgezogen und der Methanol-Rückstand mit viel Wasser versetzt. Die trübe wäßr. Lösung wurde durch wenig Tierkohle gereinigt und mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei sich freie Säure in Flocken abschied. Der Stoff ist leicht löslich in *n*-Soda; beim Umlösen aus Methanol wurde kein krystallinisches Produkt erhalten.

### Einwirkung von Kupferbronze auf Methylhederagenin.

1 g Methylhederagenin<sup>7)</sup> vom Schmp. 235° wurde mit 3 g Kupferbronze (Kahlbaum) innig verrieben und in einem Claisen-Kolben unter gewöhnlichem Druck im Metallbade erhitzt. Gegen 270° (Badtemp.) begann sich Wasserstoff zu entwickeln. Nach dem Aufhören der Gas-Entwicklung wurde das Reaktionsprodukt bei 0.003 mm destilliert; der Hauptteil ging bei einer Badtemperatur von 260—280° über. Das ölige farblose Destillat erstarrte sogleich; beim Umlösen aus Aceton wurden Tafeln vom Schmp. 203° erhalten. Ausb. 0.7 g.

3.065 mg Sbst.: 8.865 mg CO<sub>2</sub>, 2.820 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.2, H 10.1. Gef. C 78.88, H 10.30.

101 mg Sbst., in Chloroform zu 10 ccm gelöst (*l* = 1),  $\alpha$ : +1.06°,  $[\alpha]_D^{19}$ : +104.9°.

<sup>7)</sup> Dargestellt nach der Vorschrift von Z. Kitasato, Acta phytochim. 6, 193 [1932].

Das hierbei erhaltene Methylhedragon zeigte keine Schmelzpunkts-Depression bei der Mischprobe mit dem Jacobsschen Stoff (Schmp. 203°), den wir aus Methylhederagenin nach der Vorschrift von Jacobs<sup>8)</sup> durch Oxydation mit Chromtrioxyd und Eisessig dargestellt hatten.

Isolierung von Formaldehyd aus dem Dehydrierungsgemisch: 0.5 g Methylhederagenin wurden mit 2 g Kupferbronze in einem Claisen-Kolben unter etwa 60 mm erhitzt. Zur Einleitung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf 260–270° erhitzt. Die entweichenden Gase wurden durch eine eisgekühlte wäßr.-methylalkohol. Dimedonlösung geleitet. Nach 10 Min. wurde die Dehydrierung abgebrochen. Die Dimedonlösung wurde mit etwas Wasser versetzt und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade über Nacht stehengelassen; die ausgeschiedenen seidenartigen Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0.06 g. Das hierbei erhaltene Formaldehyd-Dimedon schmolz bei 189° und gab mit dem aus käuflichem Formalin bereiteten Dimedon vom Schmp. 189° keine Depression.

#### Einwirkung von Kupferbronze auf Soja-Sapogenol B.

5 g Soja-Sapogenol B wurden zuerst in einem Claisen-Kolben mit 10 g Kupferbronze (oder Kupfer-Chrom-Oxyd) auf etwa 270° (Badtemp.) erhitzt und nach dem Aufhören der Gas-Entwicklung im Hochvakuum destilliert. Der Hauptteil ging unter 0.001 mm bei einer Badtemperatur von 300–320° als farbloses Öl über, das sich beim Umlösen aus Aceton in farblose Prismen vom Schmp. 253–255° verwandelte. Die Krystalle gaben keine Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure. Ausb. 3.4 g.

3.340 mg Sbst.: 10.035 mg CO<sub>2</sub>, 3.065 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.2, H 10.4. Gef. C 81.95, H 10.27.

175 mg Sbst., in Chloroform zu 10 ccm gelöst (*l* = 1),  $\alpha$ : +1.00°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +57.14°.

Das hierbei erhaltene Diketon zeigte keine Depression bei der Mischprobe mit dem aus Soja-Sapogenol B mittels Chromtrioxyds bereiteten Diketon vom Schmp. 256°.

Dioxim: Eine kleine Probe wurde in Methanol mit Natriumacetat und Hydroxylaminhydrochlorid in wenig Wasser 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Fällern mit Wasser wurde das Oxim aus Methanol umgelöst. Nadeln, Zers.-Pkt. 266°.

3.395, 3.090 mg Sbst.: 9.510, 8.685 mg CO<sub>2</sub>, 3.040, 2.770 mg H<sub>2</sub>O. — 4.425 mg Sbst.: 0.257 ccm N (21°, 757 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>(NOH)<sub>2</sub>. Ber. C 76.8, H 10.1, N 6.2.

Gef. „ 76.40, 76.65, „ 10.02, 10.03, „ 6.7.

Isolierung des Formaldehyd-Dimedons: Die Bestimmung des abgespaltenen Formaldehyds wurde nach der beim Methylhederagenin gegebenen Vorschrift durchgeführt. 1 g Soja-Sapogenol B gab dabei etwa 0.3 g Formaldehyd-Dimedon vom Schmp. 189°.

#### Einwirkung von Kupferbronze auf Soja-Sapogenol C und D.

Dehydrierung von Dihydro-Soja-Sapogenol C: 0.2 g Dihydro-Soja-Sapogenol C wurden mit 0.5 g Kupferbronze in einem Claisen-Kolben bei 4 mm im Laufe von 10 Min. auf 300° erhitzt. Bei nachfolgendem

<sup>8)</sup> Journ. biol. Chem. 69, 645 [1926].

Destillieren unter 0.001 mm ging der Hauptteil bei 270—300° über und erstarrte sogleich krystallinisch; beim Umlösen aus Aceton wurden Blättchen vom Schmp. 205—207° erhalten. Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure negativ.

3.100 mg Sbst.: 9.680 mg CO<sub>2</sub>, 3.135 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O. Ber. C 84.8, H 11.6. Gef. C 85.22, H 11.32.

Oxim: Das Oxim wurde durch 2-stdg. Erhitzen von Keton, Natriumacetat und Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol hergestellt. Es krystallisierte aus Methanol in farblosen Nadeln. Zers.-Pkt. 213—215°.

Dehydrierung von Soja-Sapogenol C: 0.4 g Soja-Sapogenol C und 1 g Kupferbronze wurden bei 4 mm auf 300° erhitzt und das Reaktionsprodukt im Hochvakuum destilliert. Der bei 260—280° übergegangene Stoff gab nach dem Umlösen aus Aceton Tafeln vom Schmp. 215°. Fuchsin-schweflige Säure färbt sich nicht.

3.030 mg Sbst.: 9.350 mg CO<sub>2</sub>, 2.755 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O. Ber. C 84.9, H 11.2. Gef. C 84.16, H 10.18.

76.8 mg Sbst., in Chloroform zu 10 ccm gelöst (*l* = 1),  $\alpha$ : +0.65°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +84.4°.

Oxim: Blättchen aus Methanol, Zers.-Pkt. 231°.

Dehydrierung von Soja-Sapogenol D: 0.7 g Soja-Sapogenol D und 2 g Kupferbronze wurden in analoger Weise unter 4 mm auf 280° erhitzt und das Reaktionsprodukt im Hochvakuum destilliert, wobei der Hauptteil unter 0.001 mm bei 280—300° Badtemperatur überging. Das Destillat gab beim Umlösen aus Methanol-Aceton Blättchen vom Schmp. 202°. Fuchsin-schweflige Säure-Reaktion negativ.

C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.8, H 10.8. Gef. C 81.74, H 10.92.

Oxim: Nadeln aus Methanol, Schmp. 223°.

4.685 mg Sbst.: 0.143 ccm N (17°, 759 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O (NOH). Ber. N 3.2. Gef. N 3.52.

#### Einwirkung von Kupferbronze auf Betulin und Dihydrobetulin.

a) Betulin: 0.5 g Betulin vom Schmp. 257° wurden mit 1.5 g Kupferbronze bei 4 mm auf 300° erhitzt und unter 0.01 mm destilliert, wobei der Hauptteil bei 280—300° überging und erstarrte. Er bildete aus Aceton Blättchen vom Schmp. 256°. Keine Depression bei der Mischprobe mit Betulin.

3.280 mg Sbst.: 9.725 mg CO<sub>2</sub>, 3.325 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.5, H 11.3. Gef. C 80.86, H 11.34.

b) Dihydrobetulin: Nach L. Ruzicka<sup>9)</sup> dargestellt. Nadeln vom Schmp. 277°.

3.105 mg Sbst.: 9.205 mg CO<sub>2</sub>, 3.295 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.2, H 11.7. Gef. C 80.85, H 11.88.

1) 0.5 g Dihydrobetulin wurden, mit 2 g Kupferbronze vermischt, unter 3 mm 20 Min. auf 250—300° erhitzt. Beim Destillieren unter 0.001 mm ging der Hauptteil bei 270—300° über. Das Destillat wurde durch Umkrystallisieren aus Aceton ge-

<sup>9)</sup> Helv. chim. Acta 15, 644 [1932].

reinigt. Nadeln vom Schmp. 275°; nach Mischprobe und Analyse lag Dihydrobetulin vor.

2) 0.5 g Dihydrobetulin wurden mit 2 g Kupferbronze bei gewöhnlichem Druck auf 330° erhitzt und die entweichenden Gase in eine Dimedonlösung eingeleitet. Gegen 310° begann eine 5 Min. dauernde Wasserstoff-Entwicklung. Sodann wurde im Hochvakuum destilliert; der Hauptteil ging unter 0.001 mm bei 270—300° über und erstarrte zu farblosen Krystallen, die aus Aceton prismatische Tafeln vom Zers.-Pkt. 183° bis 185° bildeten. Ausb. 0.35 g.

3.425 mg Subst.: 10.240 mg CO<sub>2</sub>, 3.260 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 81.54, H 10.65.

96 mg Subst., in Chloroform zu 10 ccm gelöst (*l* = 1),  $\alpha$ : +0.11°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +11.45°.

Die Dimedonlösung wurde mit etwas Wasser versetzt und über Nacht stehengelassen; eine Fällung trat nicht auf.

Oxim: Eine kleine Probe (Zers.-Pkt. 185°) wurde mit einem Überschuß an Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in wäbr. Alkohol 4 Stdn. gekocht, wobei sich ein Oxim krystallinisch abschied. Beim Umlösen aus Methanol wurden farblose Nadeln vom Zers.-Pkt. 275° erhalten.

3.535 mg Subst.: 9.830 mg CO<sub>2</sub>, 3.275 mg H<sub>2</sub>O. — 3.745 mg Subst.: 0.196 ccm N (19°, 762 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>(NOH)<sub>2</sub>. Ber. C 76.5, H 10.6, N 5.9. Gef. C 75.84, H 10.37, N 6.13.

## 270. Kurt Lehmstedt: Zur Veröffentlichung von Konomu Matsumura über die 1-Amino-acridin-carbonsäure-(4)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. Juli 1938.)

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> habe ich gemeinsam mit Karl Schrader gezeigt, daß die 5-Nitro-diphenylamin-dicarbonsäure-(2,2') (I) durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid in eine Nitro-acridon-carbonsäure C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> vom Schmp. 331—333° übergeht. Während wir dieser Säure die Formel II zuerteilten, hat kürzlich K. Matsumura<sup>1)</sup> — offenbar ohne Kenntnis unserer Veröffentlichung — der Verbindung die Konstitution III zugeschrieben. Er reduzierte sie nämlich zur entspr. Aminosäure und glaubte, aus dieser durch Decarboxylierung das 1-Amino-acridon erhalten zu haben. Nun ist aber diese Base, welche wir zuerst in reiner Form herstellen konnten<sup>3)</sup>, nicht mit Sicherheit vom 3-Amino-acridon zu unterscheiden, zumal sie beim Erhitzen schon vor dem Schmelzen so dunkel wird, daß sich der eigentliche Schmelzpunkt nicht genau beobachten läßt<sup>3)</sup>. Matsumura selbst betont, daß das 1- und das 3-Isomere<sup>4)</sup> beim Vermischen miteinander keine Schmp.-Erniedrigung geben. Daher zog er

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 591 [1938].

<sup>2)</sup> B. **70**, 1529, 1537 [1937].

<sup>3)</sup> K. Lehmstedt u. K. Schrader, B. **70**, 841, 849 [1937].

<sup>4)</sup> Schmelzpunkte nach Matsumura 289—290° bzw. 295—296°.