

**158. Vinzenz Prey: Die Spaltung von Phenoläthern mit Pyridinhydrochlorid.**

[Aus d. Institut für Chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule, Wien.]  
(Eingegangen am 26. Mai 1941.)

Aus den in der Literatur beschriebenen Methoden zur Spaltung von Phenoläthern<sup>1)</sup> ist die Anwendung aller starken Mineralsäuren, besonders der Halogenwasserstoffsäuren, als Spaltungsmitteln bekannt. Ihre Anwendung ist jedoch bei höheren Temperaturen durch die Notwendigkeit der Verwendung eines Druckrohres bzw. Autoklaven erschwert. Die Möglichkeit auch bei höheren Temperaturen, etwa 200°, ohne Druckgefäße zu arbeiten, gibt die Verwendung gebundener Halogenwasserstoffsäure, z. B. in Form des Anilinhydrochlorids (Sdp 245°) als Spaltungsmittel<sup>2)</sup>.

Während aber z. B. Anissäure, *m*-Methoxy-benzoesäure, mit Anilinhydrochlorid auf 200° erhitzt, die Anilide der entsprechenden Oxsäuren in guter Ausbeute ergeben, bleibt Anisol selbst bei langem Erhitzen im Autoklaven ungespalten. Das Verhalten des Anisols im Gegensatz zur Anissäure zeigt, daß die Spaltung nur dort gut verläuft, wo bei entsprechender Substituierung des Kernes eine Auflockerung der Ätherbindung erfolgt ist. Der Ablauf der Reaktion ist kompliziert, zum Teil wirkt das Anilin direkt entmethylierend, zum Teil wird durch die Salzsäure Methylchlorid abgespalten.

E. A. Zofin und K. A. Tschchikowadse<sup>3)</sup> haben das Verfahren in der Weise geändert, daß durch die Schmelze des Phenoläthers und Anilinhydrochlorids ein Chlorwasserstoffstrom geleitet wird. Anisol wird unter diesen Bedingungen nicht gespalten; eine teilweise Spaltung kann durch Zusatz von Phenol zur Schmelze erzwungen werden. Schließlich sei noch das Amer. Pat. von E. I. du Pont de Nemours & Co.<sup>4)</sup> erwähnt. Die Phenoläther werden mit Alkylaminhydrochlorid (Mono-, Di-, Trimethylamin, Äthanolamin) auf 180–200° erhitzt und Chlorwasserstoff durchgeleitet. Als Ausführungsbeispiel wird die Entmethylierung von Guajacol beschrieben, welches jedoch sehr leicht spaltbar ist.

Indirekt hängen mit der vorliegenden Arbeit auch die sich in ganz anderer Richtung bewegenden Verfahren von Le Fèvre<sup>5)</sup> und R. V. Henley und E. E. Turner<sup>6)</sup> zusammen, bei denen Piperidin als Spaltungsmittel verwendet wird. An einer großen Anzahl von Aryläthern und verwandten Verbindungen wurden Spaltungsversuche durchgeführt; doch handelt es sich in allen Fällen um durch Halogen und Nitrogruppen vielfach substituierte Kerne in denen die Ätherbindung stark gelockert ist. Ebenso zeigen die Versuche von R. S. Cahn<sup>7)</sup>, bei denen vielfach substituierte Phenoläther mit Pyridin behandelt werden, daß der Verlauf der Spaltungsreaktion nicht nur von der Stellung, sondern auch von der Art der Substituenten beeinflusst wird. Einfache Phenoläther werden in keinem Falle gespalten.

Bei dem im folgenden beschriebenen neuen Verfahren gelangt als Spaltungsmittel Pyridinhydrochlorid zur Anwendung. Derartige Oniumsalze

<sup>1)</sup> A. Lüttringhaus u. G. v. Sääf, Angew. Chem. 51, 915 [1938].

<sup>2)</sup> A. Klemenc, B. 49, 1371, 1703 [1916].

<sup>3)</sup> C. 1933 II, 3118.

<sup>4)</sup> Amer. Pat. 2100228 (C. 1933 I, 1660).

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 1168.

<sup>6)</sup> C. 1930 II, 384, 385, 2380.

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 1931, 1121.

wirken in geschmolzenem Zustande als starke Säuren und vermögen Metalle wie z. B. Al, Cd, Ca, Mg, Zn, Cu, Ni, Pb, Fe unter Bildung der Chloride und Entwicklung von Wasserstoff zu lösen<sup>8)</sup>. Pyridinhydrochlorid schmilzt im reinsten Zustande bei 144° und siedet unzersetzt bei 218°; seine Anwendung als Spaltungsmittel innerhalb dieser Temperaturgrenzen ist daher äußerst einfach. Anisol, das sich, wie schon mehrmals angeführt, bei Anwendung verschiedener Spaltungsmethoden als sehr widerstandsfähig erwiesen hat, kann unter geeigneten Bedingungen, z. B. mit der dreifachen Menge Pyridinhydrochlorid erhitzt, in 5—6 Stdn. bei etwa 200° völlig entmethyliert werden. Die Ausbeuten an Phenol betragen bis zu 83% der Theorie (Tafel 1). Ähnliche Ergebnisse werden auch bei der Anwendung von Pyridinhydrobromid erzielt. Die Spaltungsergebnisse an anderen einfachen Phenoläthern mit Pyridinhydrochlorid unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben, zeigt die Tafel 2. Wie erwartet geben Spaltungsversuche an Anethol und Isoeugenol infolge des Auftretens von starken Verharzungen nur bescheidene Ausbeuten (15—20% der Theorie) an freien Phenolen (Tafel 3); dies ist auch aus früheren Arbeiten<sup>9)</sup> <sup>10)</sup> bekannt. Diphenyläther wird unter den schon beschriebenen Bedingungen von Pyridinhydrochlorid überhaupt nicht angegriffen.

Die Spaltung von Äthern mehrwertiger Phenole läßt die völlige Entalkylierung und die Aufspaltung nur einzelner Alkoxygruppen zu. Die vollständige Spaltung gelingt unter denselben Bedingungen wie beim Anisol, mit Ausbeuten von 70—97% d. Th. an freien Phenolen (Tafel 4).

Die Aufspaltung einzelner Methoxylgruppen ist schwieriger zu erreichen. Orientierende Vorversuche unter Änderung der angewendeten Menge Pyridinhydrochlorid, der Temperatur und der Zeit zeigen (Tafel 5), daß der günstige Reaktionsverlauf wesentlich von der Homogenisierung des Reaktionsgemisches abhängt. Als geeignetes Homogenisierungsmittel wird 98/100-proz. Eisessig verwendet. Die Ergebnisse von Spaltungsversuchen an Veratrol und Resorcindimethyläther zur Ermittlung der günstigsten Bedingungen für möglichst große Ausbeuten der entsprechenden Monoäther zeigen die Tafeln 6 bis 10. Zu den besten Ergebnissen führt die Anwendung von  $1\frac{1}{3}$  Mol. Pyridinhydrochlorid auf eine Methoxygruppe (1 Mol.) in Gegenwart von 5—15% Eisessig, bei einer Erhitzungsdauer von 5 Stdn. und einer Temperatur von 180—190° im Ölbad. Eine höhere Temperatur steigert wohl die Ausbeute an Spaltprodukten, gleichzeitig aber auch den Anteil an solchen höheren Spaltungsgrades. Ein Spaltungsversuch an Pyrogalloltrimethyläther unter den gleichen Bedingungen wie oben, führte zu einem Gemisch von Pyrogallol und den isomeren Mono- und Dimethyläthern.

Über den Verlauf der Reaktion können vorläufig keine näheren Angaben gemacht werden. Wahrscheinlich ist eine vorübergehende Bildung von Oxoniumverbindungen; ob dabei Pyridin unter Bildung von Pyridiniumverbindungen eine Rolle spielt ist noch ungeklärt. Interessant ist in diesem Zusammenhange, daß Th. Van Hove<sup>11)</sup> durch Erhitzen von Alkoholen mit Chinolinhydrochlorid Äther in einer Ausbeute von etwa 60% der Theorie er-

<sup>8)</sup> L. F. Audrieth, A. Long u. R. E. Edwards, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 428 [1937].

<sup>9)</sup> A. Ladenburg, A 8 [Suppl.], 88 [1870].

<sup>10)</sup> E. Späth, Monatsh. Chem. 35, 325 [1914].

<sup>11)</sup> Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences 1906, 650 (C. 1907, 234).

halten hat, so daß die eben beschriebene Spaltungsreaktion von Phenoläthern mit Pyridinhydrochlorid als eine Umkehrung dieser Reaktion angesehen werden kann.

### Beschreibung der Versuche.

Die Spaltungsversuche wurden durch Erhitzen der Phenoläther mit Pyridinhydrochlorid im Schliffkolben mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr in einem Ölbad durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolbeninhalt in der 5—10-fachen Menge Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Zur Abtrennung der Phenole von ungespaltenen Anteilen wurde die äther. Lösung mit verd. Lauge ausgezogen und durch Abdestillieren des Äthers die ungespaltenen Phenoläther zurückgewonnen. Aus der Phenolatlösung wurden die Phenole mit Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und durch Abdestillieren des Äthers isoliert. Unter geeigneten Bedingungen verlief die Spaltung quantitativ, d. h. es waren keine ungespaltenen Anteile vorhanden, so daß sich die Isolierung der Phenole über die Phenolate erübrigte. In diesem Falle wurde nach beendeter Reaktion mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Wenn die äther. Lösung durch sorgfältiges Waschen mit verd. Säure und Wasser vollständig frei von Pyridin war, krystallisierten beim Eindampfen daraus die freien Phenole fast schmelzpunktrein (Aufarbeitung II).

### Anisol.

Es wurden jeweils 25 g Anisol und 75 g Pyridinhydrochlorid verschieden lange im Ölbad auf 200—220° erhitzt.

Tafel 1.

Erhitzungsdauer	1 Stde.	2½ Stdn.	6 Stdn.	12 Stdn.
Phenol Schmp. 43° in g (% Ausb.) .....	5.8 (26.0%)	6.7 (31.0%)	14.4 (65.7%)	13.7 (63.0%)
Phenol Schmp. 43° in g (% Ausb.) .....			18.0 (82.4%)	

Ein Versuch mit Pyridinhydrobromid (154 g) ergab schon nach 2½ Stdn. 16.3 g Phenol (74.6% Ausb.).

### Phenetol, Guajacol, Nerolin, Anisaldehyd.

Ähnlich wie bei Anisol wurden 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Pyridinhydrochlorid 5 Stdn. im Ölbad auf 200—220° erhitzt.

Tafel 2.

Angewandeter Phenoläther	Phenetol 25 g	Guajacol 10 g	Nerolin 8 g	Anisaldehyd 9 g
Freies Phenol in g (% Ausb.)	16.6 (86%) Phenol	8.5 (95%) Brenz- catechin	5.9 (81%) β-Naphthol	5.6 (74%) p-Oxy- benzaldehyd
Schmp. ....	43°	104°	122°	114°

## Anethol, Isoeugenol.

1 Gew.-Tl. Anethol, Isoeugenol und 3 Gew.-Tle. Pyridinhydrochlorid wurden 6 Stdn. im Ölbad auf 200—220° erhitzt. Die ziemlich stark verharzten, alkalilöslichen Spaltprodukte wurden in verschiedener Weise aufgearbeitet. Vakuumdestillation, Wasserdampfdestillation sowie Extraktion mit Petroläther wurden versucht, ergaben jedoch in allen Fällen nur geringe Ausbeuten.

Tafel 3.

Angewandeter Phenoläther	Erhalten: Alkalilöslich in g	Erhalten: Phenol in g (% Ausb.)	Schmp.	Art der Aufarbeitung
15 g Anethol ....	12.9	2.2 (16.4 %)	93°	Vakuumdestillation
15 g Anethol ....	13.0	2.0 (15.0 %)	90°	Wasserdampfdestillation
10 g Anethol ....	9.0	1.8 (20.0 %)	91°	Extraktion mit Petroläther
10 g Isoeugenol ..	9.1	—	—	—

## Diphenyläther.

In 2 Versuchen wurden je 10 g Diphenyläther und 30 g Pyridinhydrochlorid 6 Stdn. bzw. 12 Stdn. im Ölbad auf 200—220° erhitzt. Es trat dabei keine Spaltung auf, und der Diphenyläther wurde vollständig zurückgewonnen.

Veratrol, Resorcindimethyläther, Hydrochinondimethyläther, Pyrogalloltrimethyläther, Phloroglucintrimethyläther und Oxyhydrochinontrimethyläther.

Vollständige Spaltung: 1 Gew.-Tl. Phenoläther und 3 Gew.-Tle. Pyridinhydrochlorid wurden 5—6 Stdn. im Ölbad auf 200—220° erhitzt und wie bei den Monoäthern beschrieben, aufgearbeitet.

Tafel 4.

Angewandeter Phenoläther	Erhalten: freies Phenol in g (% Ausb.)	Schmp.
15 g Veratrol .....	10.4 (87.7 %) Brenzcatechin	104°, aus Benzol
15 g Veratrol .....	11.5 (97.0 %) Brenzcatechin	103°, aus Benzol
10 g Resorcindimethyläther .....	6.6 (84.3 %) Resorcin	109.5°, aus Benzol
10 g Resorcindimethyläther .....	6.7 (85.4 %) Resorcin	110°, aus Benzol
4.1 g Hydrochinondimethyläther ..	2.7 (86.7 %) Hydrochinon	170°, aus Benzol
15 g Pyrogalloltrimethyläther ....	9.3 (83.0 %) Pyrogallol	132°, aus Benzol
5 g Phloroglucintrimethyläther ..	2.6 (70.2 %) Phloroglucin	217°, aus Wasser
10 g Oxyhydrochinontrimethyläther	7.5 (100 %) Oxyhydrochinon	Krystallbrei 0.35 % CH <sub>2</sub> O-

Teilweise Spaltung: 17.8 g (17.4 g) Veratrol (1 Mol.) und 14.5 g (14.0 g) Pyridinhydrochlorid (1 Mol.) wurden 5 Stdn. im Ölbad auf 200—220° erhitzt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmasse wurden 5.9 g (6.3 g) Veratrol unverändert zurückgewonnen, d. s. 33% (36%). Der Rest war ein Gemisch von Guajacol und Brenzcatechin.

Um die Temperatur des Reaktionsbeginnes zu erfassen wurde bei einem weiteren Versuch die Temperatur von 80° an beginnend, in je 10 Min. von

10° zu 10° unter Schütteln des Kolbens gesteigert. Bei 130° färbte sich das Reaktionsgemisch dunkel, und bei 160° begann unter teilweiser Lösung die Reaktion.

In einer weiteren Versuchsreihe zur Ermittlung des Einflusses der Reaktionsdauer auf den Spaltungsverlauf wurden je 9 g Resorcindimethyläther und 7.5 g Pyridinhydrochlorid (entsprechend 1 Methoxygruppe) unter Schütteln im Ölbad auf 160—170° erhitzt.

Tafel 5.

Reaktionsdauer	3 Stdn.	6 Stdn.	9 Stdn.	12 Stdn.
Ungespalten in g (%) .....	3.4 (37.7%)	3.3 (36.7%)	2.9 (32.0%)	3.0 (33.3%)
Gespalten in g (%) .....	5.4 (60.0%)	5.6 (62.0%)	5.6 (62.0%)	5.3 (59.0%)

Weiter wurde der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf den Verlauf der Spaltungsreaktion untersucht. Je 12 g Resorcindimethyläther und 10.2 g Pyridinhydrochlorid (entsprechend 1 Methoxygruppe) wurden unter Zusatz von je 5 ccm Chloroform, Methanol, Pyridin und Eisessig 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Bei Chloroform konnten keine alkalilöslichen Spaltprodukte, bei Pyridin nur Spuren davon nachgewiesen werden. Hingegen ergab Eisessig 9.4 g alkalilösliche Spaltprodukte.

1 Mol. Veratrol und 1 Mol. Pyridinhydrochlorid wurden unter Zusatz verschiedener großer Mengen Eisessig im Ölbad 5 Stdn. auf 205° erhitzt (Tafel 6). Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde mit der 5—10-fachen Menge Wasser verdünnt und ausgeäthert. Zur Abtrennung des Brenzcatechins und Guajacols wurde die äther. Lösung mit verd. Lauge ausgezogen und durch Abdampfen des Äthers ungespaltenes Veratrol zurückgewonnen. Aus der Phenolatlösung wurden Brenzcatechin und Guajacol durch Kohlendioxyd freigemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Durch Behandeln der äther. Lösung mit einer gesättigten Lösung von neutralem Bleiacetat wurde das Brenzcatechin als Bleisalz gefällt und abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt man reines Guajacol. Das Bleisalz des Brenzcatechins wurde unter Äther mit verd. Schwefelsäure zersetzt und aus der äther. Lösung das Brenzcatechin isoliert.

Tafel 6.

Reaktionsgemisch	Eisessig in ccm	Ungespalt. Veratrol in g (%)	Brenzcate- chin + Gua- jacol in g	Guajacol in g (% Ausb.)
12.6 g Veratrol .....	1.5	2.6 (20.0%)	8.7	4.6 (41%)
10.5 g Pyr.-hydrochlorid				
13.3 g Veratrol .....	4.0	2.7 (20.0%)	7.8	4.9 (41%)
11.1 g Pyr.-hydrochlorid				
12.0 g Veratrol .....	8.0	8.0 (66.7%)	2.7	0.6 (5.3%)
10.0 g Pyr.-hydrochlorid				

Analoge Versuche mit je 12.0 g (1 Mol.) Veratrol und 10.0 g (1 Mol.) Pyridinhydrochlorid wurden bei einer Reaktionstemperatur von 180° bis 190° durchgeführt.

Tafel 7.

Reaktionsgemisch	Eisessig in ccm	Ungespalt. Veratrol in g (%)	Brenzcate- chin + Gua- jacol in g	Guajacol in g (% Ausb.)
12 g Veratrol .....	4.0	4.3 (36.0 %)	7.0	3.9 (37 %)
10 g Pyr.-hydrochlorid				
12 g Veratrol .....	8.0	8.6 (70.0 %)	3.7	1.8 (17 %)
10 g Pyr.-hydrochlorid				
12 g Veratrol .....	4.0 +	11.4 (87.0 %)	—	—
10 g Pyr.-hydrochlorid	2 ccm H <sub>2</sub> O			

In einer weiteren Versuchsreihe wurden je 12 g (1 Mol.) Veratrol und je 10 g (1 Mol.), 12.5 g ( $1\frac{1}{4}$  Mol.), 13.3 g ( $1\frac{1}{3}$  Mol.) Pyridinhydrochlorid unter Zusatz von je 1 ccm Eisessig im Ölbad 5 Stdn. auf 180—190° erhitzt.

Tafel 8.

Reaktionsgemisch	Ungespalt. Veratrol in g (%)	Brenzcate- chin + Gua- jacol in g	Guajacol in g (% Ausb.)	Brenzcate- chin in g (% Ausb.)
12.0 g Veratrol .....	2.4 (20 %)	8.3	4.4 (41 %)	—
10.0 g Pyr.-hydrochlorid				
12.0 g Veratrol .....	1.5 (12 %)	9.8	8.0 (75 %)	1.2 (12 %)
12.5 g Pyr.-hydrochlorid				
12.0 g Veratrol .....	1.5 (12 %)	9.6	7.7 (72 %)	1.2 (12 %)
13.3 g Pyr.-hydrochlorid				

12 g (1 Mol.) Veratrol und 10 g (1 Mol.) bzw. 13.3 g ( $1\frac{1}{3}$  Mol.) Pyridinhydrochlorid wurden unter Zusatz von je 3 ccm Eisessig im Ölbad 5 Stdn. auf 180—190° erhitzt.

Tafel 9.

Reaktionsgemisch	Ungespalt. Veratrol in g (%)	Brenzcate- chin + Gua- jacol in g	Guajacol in g (% Ausb.)	Brenzcate- chin in g (% Ausb.)
12.0 g Veratrol .....	2.5 (31 %)	6.9	5.4 (50 %)	0.4 (4 %)
10.0 g Pyr.-hydrochlorid				
12.0 g Veratrol .....	1.0 (8.4 %)	9.8	8.1 (76 %)	1.2 (12 %)
13.3 g Pyr.-hydrochlorid				

Bei Spaltungsversuchen an Resorcindimethyläther wurde analog vorgegangen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte durch Verdünnung und Ausäthern. Der Resorcindimethyläther wurde vom Resorcinmonomethyläther durch Wasserdampfdestillation getrennt.

Je 12 g (1 Mol.) Resorcindimethyläther und 10 g (1 Mol.) bzw. 13.3 g ( $1\frac{1}{3}$  Mol.) Pyridinhydrochlorid wurden unter Zusatz von je 4 ccm Eisessig im Ölbad 5 Stdn. auf 180—190° erhitzt.

Tafel 10.

Reaktionsgemisch	Ungespalt. in g (%)	Monoäther + Resorcin in g	Monoäther in g (% Ausb.)	Resorcin in g (% Ausb.)
12 g Dimethyläther . . . . .	5.0 (41 %)	6.4	5.4 (50 %)	—
10 g Pyr.-hydrochlorid				
12 g Dimethyläther . . . . .	2.1 (17 %)	7.5	6.5 (61 %)	0.9 (10 %)
13.3 g Pyr.-hydrochlorid				

Bei Spaltungsversuchen an Pyrogalloltrimethyläther wurden 15 g (1 Mol.) und 12.8 g ( $1\frac{1}{4}$  Mol.) Pyridinhydrochlorid unter Zusatz von 4 ccm Eisessig im Ölbad 5 Stdn. auf 180—190° erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Aus der äther. Lösung wurden nach Ausziehen des Pyrogallols, der Mono- und der Diäther mit Lauge, 3 g (20%) Pyrogalloltrimethyläther zurückgewonnen. Die Phenole, aus der Phenolatlösung durch Sättigen mit Kohlendioxyd und Ausäthern isoliert, wurden fraktioniert destilliert. Bei 14 mm destillierten zwischen 130° und 135° etwa 6 g (44.1%) eines Gemisches der isomeren Pyrogalloldimethyläther, zwischen 145° und 156° etwa 2 g (16.3%) der isomeren Pyrogallolmonomethyläther. Im Kolben blieb ein Rückstand von 1.7 g, welcher aus Benzol umkrystallisiert 0.9 g Pyrogallol ergab.

### 159. Alfons Schöberl: Über die Ablagerung von Schwermetallsulfiden auf Schafwollefasern.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Mai 1941.)

Die Frage nach der Bedeutung der Disulfidbindungen des Cystins für den Aufbau der Schafwollefaser steht seit einigen Jahren im Brennpunkt des Interesses vieler Untersuchungen, die strukturelle Probleme an dieser Eiweißfaser behandeln. In der letzten Zeit erfuhr die Arbeitsrichtung nach einer gewissen Neuorientierung durch die Beschäftigung mit Cystinderivaten und cystinhaltigen Naturstoffen<sup>1)</sup> wiederum eine Belebung, und es ist zu hoffen, daß hierdurch allgemein der Faserstoff-Forschung Anregungen zugeführt werden können. Es ist auch heute noch notwendig und nützlich, die Vorstellungen von der rostartigen Verknüpfung der Polypeptidketten im Woll-Keratin durch die SS-Bindungen des Cystins und von der direkten Beteiligung dieser funktionellen Gruppen an wichtigen mechanischen und chemischen Fasereigenschaften und am micellaren Aufbau der Faser zu studieren und zu prüfen. Jedoch muß bei der Bearbeitung dieser so verschiedenartige Untersuchungsmethoden fordernden Fragen die Notwendigkeit des gleichzeitigen Studiums jeglicher Veränderung am Woll-Schwefel besonders betont werden. Nur das eingehende Studium der an den SS-Bin-

<sup>1)</sup> Vergl. A. Schöberl, Angew. Chem. 53, 227 [1940].