

lassen bei 20° wurde mit Äther versetzt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die getrocknete Äther-Lösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Petroläther gelöst und durch eine Säule mit Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe I–II) filtriert (4 × 30 cm). Der Kohlenwasserstoff IV läuft beim Nachwaschen mit Petroläther braungefärbt durch die Säule. Das Eluat wurde nochmals chromatographiert, wobei der Kohlenwasserstoff als gelbe Zone wanderte. Das erste Eluat lieferte beim Eindampfen i. Vak. hellgelbe Kristalle. Die zweite Fraktion mußte noch einmal chromatographiert werden. Insgesamt wurden 7 g Kristalle erhalten (53% d.Th.). Nach Umkristallisieren aus Methanol Schnmp. 129–130°. Keine Reaktion mit Antimontrichlorid in Chloroform.  $\lambda_{\max}$  218, 228, 239, 251, 265, 313, 339, 364, 394 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 13000, 34000, 125000, 323000, 442000, 158, 256, 270, 156)  $\int \epsilon \cdot d\nu \cdot 28.6 \cdot 10^{-28}$ .

$C_{18}H_{18}$  (234.3) Ber. C 92.25 H 7.74 Gef. C 92.29 H 7.75

## 12. Hermann Stetter: Über neue Reaktionsprodukte des Diacetyls mit Äthylendiamin und Polyaminen\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 23. Juni 1952)

Durch Umsetzung von 2 Moll. Äthylendiamin mit 1 Mol. Diacetyl wurde eine neue bicyclische Verbindung erhalten. Das dieser Verbindung zugrunde liegende Ringsystem wird als Naphthpiperazin bezeichnet. Ein sich hiervon ableitendes tricyclisches Ringsystem wurde durch Kondensation von Diacetyl mit *N,N'*-Bis-[2-amino-äthyl]-1,3-diamino-propan erhalten. In analoger Weise ergab die Kondensation von *N,N'*-Bis-[2-amino-phenyl]-1,3-diamino-propan eine penta-cyclische Verbindung.

Aus 1,2-Diketonen und 1,2-Glykolen lassen sich unter bestimmten Bedingungen bicyclische Acetale erhalten. Das diesen Verbindungen zugrunde liegende Ringsystem wird nach einem Vorschlag von J. Böeseken<sup>1)</sup> als Naphthdioxan (I) bezeichnet. Ein diesem Ringsystem entsprechendes N-haltiges Ringsystem, in dem sich an Stelle der Ring-O-Atome NH-Gruppen befinden, ist bis heute noch nicht beschrieben. Dieses Ringsystem soll in Analogie zum Naphthdioxan als Naphthpiperazin bezeichnet werden.

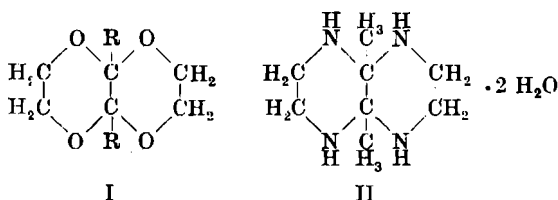
Für die Darstellung des Ringsystems des Naphthpiperazins schienen die besten Aussichten gegeben, wenn 1,2-Diketone mit Äthylendiamin zur Reaktion gebracht werden. Diese Reaktion führt normalerweise durch Abspaltung von 2 Moll. Wasser aus 1 Mol. 1,2-Diketon und 1 Mol. Äthylendiamin zu Dihydro-pyrazinen. Die genaue Untersuchung der Reaktion zwischen dem einfachsten Diketon, dem Diacetyl, und Äthylendiamin führte jedoch zur Aufindung eines neuen Reaktionsproduktes.

Gibt man zur Lösung von 2.5 Mol Äthylendiamin in Benzol unter Rühren allmählich 1 Mol Diacetyl und erhitzt das Reaktionsgemisch so lange am Wasserabscheider unter Rückfluß, bis sich kein Wasser und Äthylendiamin mehr abscheidet, so erhält man eine homogene Lösung, aus der beim Einengen sich

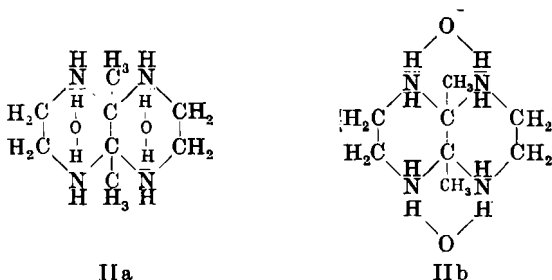
\*) Herrn Professor Dr. B. Helferich zum 65. Geburtstage gewidmet.

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 909 [1931].

eine gut kristallisierte Verbindung abscheidet, die bei  $56^{\circ}$  schmilzt und bei Zimmertemperatur in starkem Maße bereits flüchtig ist. Durch wäßrige Säuren wird sie in die Ausgangskomponenten zerlegt. Die Analysenergebnisse zeigen, daß es sich um ein Additionsprodukt von 2 Moll. Äthylendiamin an 1 Mol. Diacetyl handelt. Dem entspricht auch, daß die im Wasserabscheider abgeschiedene Wassermenge nur dem im Äthylendiamin-monohydrat als Hydratwasser gebundenen Anteil entspricht. Die Analysenergebnisse und das Verhalten der Verbindung machen es wahrscheinlich, daß es sich um ein Dihydrat des 9.10-Dimethyl-naphthpiperazins (II) handelt.



Versuche, aus dieser Verbindung Wasser abzuspalten, führten immer wieder zur Abspaltung von freiem Äthylendiamin. Es scheint so, als wäre die wasserfreie Verbindung instabil. Das Wasser würde demnach eine Stabilisierung dieser Verbindung bewirken. Auch beim Äthylendiamin ist das Monohydrat sehr stabil. Beim Äthylendiamin dürfte der Grund für diese feste Bindung des Wassers darin zu suchen sein, daß auf Grund des stark basischen Charakters dieser Verbindung eine Addition der Protonen des Wassers an die einsamen Elektronenpaare der Amino-Gruppen stattfindet, wobei sich ein stabiler 5-Ring bildet. Nimmt man eine ähnliche Bindung der 2 Moll. Wasser im Molekül des 9.10-Dimethyl-naphthpiperazins (II) an, so kommen 2 Formulierungen in Betracht:

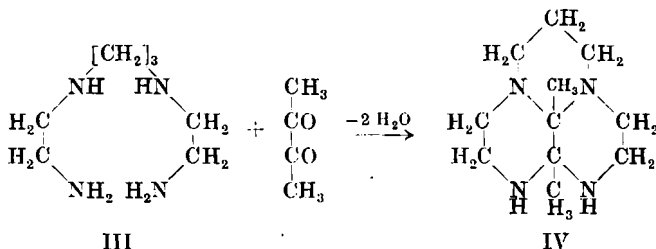


Von diesen beiden Formeln erscheint die Formel IIa deshalb wahrscheinlich, weil hier die Hydrat-Bildung in der gleichen Weise wie beim Äthylendiamin unter Bildung von endocyclischen 5-Ringen erfolgt.

Wenn die Formulierung dieser Verbindung als 9.10-Dimethyl-naphthpiperazin-dihydrat zutreffend ist, dann ist eine Stabilisierung dieses Ring-systems zu erwarten, wenn in 1.8-Stellung noch ein weiterer 5- oder 6-Ring angegliedert wird. Für die Darstellung solcher tricyclischen Verbindungen kam in Analogie zur Bildung von 9.10-Dimethyl-naphthpiperazin-dihydrat (II) aus Äthylendiamin und Diacetyl eine Kondensation von Diacetyl mit Triäthylentetramin ( $\text{H}_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH}_2$ ) oder *N,N'*-Bis-[2-amino-äthyl]-1.3-diaminopropan (III) in Betracht.

Als Triäthylen-tetramin mit Diacetyl im Mol.-Verhältnis 1:1 in Benzol umgesetzt wurde, trat energische Reaktion unter Erwärmen der Lösung ein. Durch azeotrope Destillation ließ sich die erwartete Wassermenge im Wasserabscheider abtrennen. Nach dem Abdampfen des Benzols blieb eine sehr viscosa, ölige Masse, die nicht zur Kristallisation zu bringen war. Bei dem Versuch, die Verbindung i.Vak. zu destillieren, trat tiefgreifende Zersetzung ein. Die Verbindung zeigt die Eigenschaften eines hochmolekularen Polykondensats. Es scheint hier also eine Wasserabspaltung unter Vernetzung vieler Moleküle stattgefunden zu haben.

Bei der Kondensation des *N,N'*-Bis-[2-amino-äthyl]-1.3-diamino-propans (III) im molaren Verhältnis mit Diacetyl unter den vorstehenden Bedingungen wurde nach dem Abdampfen des Benzols eine schön kristallisierte Verbindung erhalten. Die Analyse zeigt, daß hier das erwartete 1.8-Trimethylen-9.10-dimethyl-naphthpiperazin (IV) vorliegen muß.



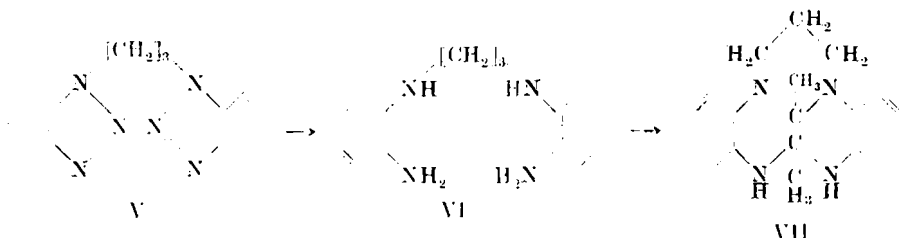
Die Verbindung schmilzt bei 97° und sublimiert bereits unterhalb des Schmelzpunktes sehr stark. Durch verdünnte Säuren wird sie in die Ausgangskomponenten gespalten. Gegen wäßrige Alkalien ist sie stabil.

Es hat den Anschein, daß die Angliederung eines 5-Ringes in 1.8-Stellung des Naphthpiperazins aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Dem entspricht auch, daß sich das Modell einer derartigen Verbindung mit Stuart-Kalotten nicht spannungsfrei konstruieren läßt. 1.8-Trimethylen-9.10-dimethyl-naphthpiperazin (IV) läßt sich dagegen auch im Modell spannungsfrei konstruieren, so daß seine glatte Bildung auch mit der Modellbetrachtung übereinstimmt. Die Formulierung des Kondensationsproduktes aus Diacetyl und Äthylendiamin als 9.10-Dimethyl-naphthpiperazin erfährt durch die glatte Bildung dieser tricyclischen Verbindung eine starke Stütze.

Es interessierte weiterhin, ob auch aromatische Amine zur Bildung derartigen Kondensationsprodukte befähigt sind. Beim *o*-Phenylendiamin bestand hierzu keine Aussicht, da 1.2-Diketone mit aromatischen *o*-Diaminen zu dem sehr stabilen Ringsystem des Chinoxalins reagieren. Ein dem 1.8-Trimethylen-9.10-dimethyl-naphthpiperazin (IV) entsprechendes Ringsystem, bei welchem die N-Atome in Nachbarschaft zum Benzolkern stehen, war dagegen zu erwarten, wenn *N,N'*-Bis-[2-amino-phenyl]-1.3-diamino-propan (VI) mit Diacetyl kondensiert wird.

Dieses Tetramin ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Es entsteht zwar beim Alkylieren von überschüssigem *o*-Phenylendiamin mit 1.3-Dibrom-propan, aber nur in geringer Menge. Ausgehend vom Benzotriazol, das durch Diazotierung von *o*-Phenylendiamin leicht erhältlich ist, wurde schließlich eine bessere Darstellungsweise gefunden.

Durch Kondensation von 2 Mol Benzotriazol in einer Lösung von 2 Grammatomen Natrium in *n*-Butanol mit 1 Mol 1.3-Dibrom-propan erhält man in 48-proz. Ausbeute 1.1'-Trimethylen-bis-benzotriazol (V). Diese Verbindung kann durch hydrierende Spaltung mit Natrium in *n*-Butanol in 50-proz. Ausbeute in Ammoniak und das gesuchte *N,N'*-Bis-[2-amino-phenyl]-1.3-diamino-propan (VI) übergeführt werden.



Diese Reaktionsfolge dürfte eine bequeme Möglichkeit darstellen, um auch in anderen Fällen monoalkylierte *o*-Diamino, deren Darstellung sonst Schwierigkeiten bereitet, in einfacher Weise zu gewinnen.

Die Kondensation des so erhaltenen *N,N'*-Bis-[2-amino-phenyl]-1.3-diamino-propan (VI) mit Diacetyl in Benzol ergab nach dem azeotropen Abdestillieren des gebildeten Wassers das erwartete 1.8-Trimethylen-9.10-dimethyl-2.3.6.7-dibenz-naphthpiperazin (VII) als gut kristallisierte Verbindung vom Schmp. 182°. Auch diese Verbindung ist gegen Säuren instabil.

Der Gesellschaft von Freunden und Förderern der Rheinischen Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn danke ich für die zuteil gewordene Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

**Darstellung von 9.10-Dimethyl-naphthpiperazin-dihydrat (II):** In einem 250-ccm-Rundkolben mit Schliff gibt man unter kräftigem Rühren zu einem Gemisch von 100 ccm Benzol und 23.4 g (0.3 Mol) Äthylendiamin-monohydrat allmählich 8.6 g (0.1 Mol) Diacetyl. Unter starker Erwärmung scheidet sich vorübergehend eine weiße krist. Masse ab. Das Reaktionsgefäß wird darauf mit einem Wasserabscheider verbunden und so lange unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet und die am Boden des Reaktionsgefäßes sich befindende Schicht vollständig in Lösung gegangen ist. Das Benzol wird sodann abdestilliert, bis das Gesamtvolumen 40–50 ccm beträgt. Man läßt die Lösung nun an einem kühlen Ort (etwa 8–12°) längere Zeit stehen. Die Kristallisation ist oft stark verzögert. Durch gelegentliches Anreiben und Umschütteln kann sie eingeleitet werden. Man erhält die Verbindung II in großen, oft mehrere cm langen, derben Kristallen. Aus der Mutterlauge läßt sich auf die gleiche Weise nach dem Einengen noch eine weitere Fraktion erhalten. Die Kristalle können aus Benzol umkristallisiert werden. Ausb. 13.0 g (63.1% d.Th.); Schmp. 56° (korr.).  $C_{18}H_{18}N_4 \cdot 2H_2O$  (206.3) Ber. C 46.57 H 10.75 N 27.17 Gef. C 46.29 H 10.61 N 27.03

Die Verbindung ist schon bei Zimmertemperatur stark flüchtig. Bei längerer Einwirkung ruft sie starke Kopfschmerzen hervor. Im Vak. destilliert sie nicht unzersetzt; es tritt eine teilweise Abspaltung von Äthylendiamin unter gleichzeitiger Bildung von 2.3-Dimethyl-dihydropyrazin ein. Das Destillat vom Sdp.<sub>15</sub> 40° erstarrt deshalb nur teilweise kristallin. Während II gegen wäbr. Alkalien beständig ist, wird es bereits von verd. Säuren in die Ausgangskomponenten gespalten. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Benzol, unlöslich in Ligroin.

**Darstellung von 1.8-Trimethylen-9.10-dimethyl-naphthpiperazin (IV):** In einem 250-ccm-Kolben mit Schliff setzt man unter Schütteln zu einem Gemisch von

16.6 g (0.1 Mol) *N,N'*-Bis-[2-amino-äthyl]-1.3-diamino-propan (Darstellung nach J. van Alphen<sup>2)</sup>) und 150 ccm Benzol allmählich 8.6 g (0.1 Mol) Diacetyl zu; dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Wasserabscheider verbunden und so lange unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Darauf destilliert man das Benzol auf dem Wasserbade ab. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten kristallin und wird aus Ligroin umkristallisiert. Dabei verfährt man so, daß man in siedendem Ligroin (Sdp. 80–90°) löst, die Lösung von zuerst ausfallenden öligen Anteilen dekantiert und im Eisschrank der Kristallisation überläßt. Ausb. 15.0 g (71.4% d.Th.); Schmp. 97° (korr., starke Sublimation).

$C_{11}H_{22}N_4$  (210.3) Ber. C 62.85 H 10.47 N 26.66 Gef. C 62.83 H 10.44 N 26.68

Die Verbindung IV ist leicht löslich in Wasser, Äthanol und Äther und wenig in Ligroin. Sie spaltet mit verd. Säuren in die Ausgangskomponenten auf. In wäßr. alkal. Lösung ist sie beständig und kann daraus unverändert mit Äther extrahiert werden.

Kondensation von Triäthylen-tetramin mit Diacetyl: 14.6 g (0.1 Mol) Triäthylen-tetramin wurden mit 8.6 g (0.1 Mol) Diacetyl in 150 ccm Benzol in der vorstehend beschriebenen Weise kondensiert. Nach dem Abdestillieren des Benzols blieb eine sehr viscose Masse zurück, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Bei dem Versuch einer Vak.-Destillation trat Zersetzung ein.

Darstellung von *N,N'*-Bis-[2-amino-phenyl]-1.3-diamino-propan (VI) durch Kondensation von *o*-Phenylendiamin mit 1.3-Dibrom-propan: Zu einer siedenden Lösung von 54.0 g (0.5 Mol) *o*-Phenylendiamin in 100 ccm Methanol werden innerhalb einer Stunde 10.1 g (0.05 Mol) 1.3-Dibrom-propan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nimmt eine tief dunkelbraune Färbung an. Nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Methanols wird eine Lösung von 4.5 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird nun so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das übergehende Destillat beim Abdunsten keinen nennenswerten Rückstand mehr zeigt. Das nach dem Erkalten fest werdende Öl wird abgetrennt und in Methanol gelöst. Durch Zugabe von verd. Schwefelsäure fällt ein schwer lösliches Sulfat, das abgetrennt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wird, aus.

Nach dem Aufschlännen des Sulfates in Wasser gibt man unter Kühlung vorsichtig verd. Ammoniak-Lösung hinzu. Dabei scheidet sich das Amin als stark verunreinigtes Rohprodukt in fester Form ab. Die weitere Reinigung ist sehr verlustreich. Sie erfolgt durch Umkristallisieren aus viel Wasser unter Kohlezusatz. Die zuerst ölig ausfallenden Anteile werden dabei jeweils abgetrennt. Nur die letzten Anteile erhält man in kristalliner Form (VI). Die krist. Anteile werden nach dem Trocknen aus viel Ligroin umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (16.4% d.Th., ber. auf angewandtes 1.3-Dibrom-propan); Schmp. 79° (korr.).

$C_{15}H_{20}N_4$  (256.4) Ber. C 70.28 H 7.86 N 21.86 Gef. C 70.33 H 7.65 N 21.91

Die Verbindung ist leicht löslich in Äthanol, Benzol, *n*-Butanol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin.

Darstellung von 1.1'-Trimethylen-bis-benzotriazol (V): 4.6 g (0.2 Gramm-atom) Natrium werden in 100 ccm siedendem *n*-Butanol gelöst. Zu dieser siedenden Lösung gibt man 23.8 g (0.2 Mol) Benzotriazol. Das Benzotriazol geht sofort unter Dunkel-färbung in Lösung. Nach Zugabe von 20.3 g (0.1 Mol) 1.3-Dibrom-propan erhitzt man  $\frac{1}{2}$  Sde. unter Rückfluß. Nach dieser Zeit ist die alkal. Reaktion verschwunden. Es haben sich beträchtliche Mengen Natriumbromid ausgeschieden, die zum Stoßen der siedenden Lösung Anlaß geben. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Der ausgeschiedene Kristallbrei wird abgesaugt, mit *n*-Butanol und Petroläther gewaschen und auf der Nutsche getrocknet. Darauf wäscht man auf der Nutsche mit Wasser das Natriumbromid aus, trocknet und kristallisiert aus *n*-Butanol um. Ausb. 13.3 g (47.8% d.Th.); Schmp. 138° (korr.).

$C_{15}H_{14}N_6$  (278.3) Ber. C 64.73 H 5.07 N 30.20 Gef. C 65.00 H 5.05 N 30.31

<sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55, 835 [1936], 56, 343 [1937].

Darstellung von *N,N'*-Bis-[2-amino-phenyl]-1.3-diamino-propan (VI) durch hydrierende Spaltung von V: 9.3 g (0.033 Mol) 1.1'-Trimethylen-bis-benzotriazol(V) werden mit 150 ccm *n*-Butanol in einen 500-ccm-Rundkolben gegeben. Zu dem kalten Gemisch gibt man 5 g Natrium und erhitzt so lange unter Rückfluß, bis das Natrium gelöst ist. Dabei entweichen durch den Kühler Ströme von Ammoniak. Man fügt nun so lange Natrium in kleinen Stücken hinzu, bis mit feuchtem Lackmuspapier am Kühlerende nur noch geringe Mengen Ammoniak nachweisbar sind. Die anfangs dunkel gefärbte Lösung hellt sich gegen Ende der Reaktion auf.

Man läßt das Reaktionsgemisch abkühlen und fügt zu der noch warmen Lösung durch den Kühler 150 ccm dest. Wasser. Nach dem vollständigen Erkalten wird die Butanol-Schicht abgetrennt und noch 2mal mit je 100 ccm dest. Wasser ausgeschüttelt. Die Butanol-Schicht wird darauf mit verd. Schwefelsäure versetzt, bis keine Fällung mehr eintritt. Ein Überschuß an Schwefelsäure soll hierbei vermieden werden. Das ausgeschiedene schwerlösliche Sulfat wird abfiltriert und mit Methanol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Salz in Wasser aufgeschlämmt und unter Kühlung vorsichtig mit verd. Ammoniak-Lösung versetzt. Man läßt die alkal. Lösung unter häufigem Umschütteln 2 Stdn. stehen. Das abgeschiedene Amin wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Amin wird darauf in wenig heißem Benzol gelöst und unter Kohlezusatz filtriert. Zu der heißen benzolischen Lösung setzt man dann Ligroin bis zur beginnenden Trübung und bringt durch Erwärmen diese Trübung wieder in Lösung. Nach dem Erkalten kristallisiert das Amin VI in Nadeln aus. Durch allmähliche Zugabe von Ligroin und Stehenlassen im Eisschrank läßt sich diese Kristallisation noch weiter vermehren. Ausb. 4.3 g (50.5% d.Th.); Schmp. 79° (korr.).

Darstellung von 1.8-Trimethylen-9.10-dimethyl-2.3.6.7-dibenz-naphth-piperazin (VII): Zu einer Lösung von 5.1 g (0.02 Mol) *N,N'*-Bis-[2-amino-phenyl]-1.3-diamino-propan (VI) in 100 ccm Benzol gibt man unter Umschütteln 1.7 g (0.02 Mol) Diacetyl; dabei färbt sich die Lösung tiefrot. Das Reaktionsgemisch wird am Wasserabscheider auf dem Wasserbade so lange unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Das Benzol wird sodann bis auf 50 ccm abdestilliert. Zu der heißen Lösung gibt man dann Ligroin bis zur beginnenden Trübung. Nach Zugabe von Tierkohle wird die Lösung noch warm (etwa 40°) durch ein Faltenfilter filtriert. Zu dem Filtrat setzt man wieder Ligroin bis zur beginnenden Trübung, bringt durch leichtes Erwärmen diese Trübung wieder zum Verschwinden und überläßt die Lösung zuerst bei Zimmertemperatur, dann im Eisschrank der Kristallisation. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert. Durch Ligroinzusatz zum Filtrat erhält man dann noch eine weitere Kristallisation. Das Rohprodukt von VII kann durch 2maliges Umkristallisieren aus *n*-Butanol in die analysenreine Form gebracht werden. Ausb. 1.9 g (31.1% d.Th.); Schmp. 182° (korr.).

$C_{19}H_{22}N_4$  (306.4). Ber. C 74.45 H 7.24 N 18.29 Gef. C 74.65 H 7.31 N 18.13

### 13. Gunther Lock und Vinzenz Rieger: Notiz über eine einfache Herstellungsweise von Diphenylacetonitril

[Aus dem Laboratorium der Arzneimittelfabrik Ebewe  
in Unterach am Attersee, Oberösterreich]

(Eingegangen am 24. Juni 1952)

Durch Umsetzung des aus Diphenylmethan leicht erhältlichen Diphenylmethylbromides mit Zink- oder Kupfer(I)-cyanid kann man leicht auch in größeren Ansätzen Diphenylacetonitril herstellen.

Diphenylacetonitril, das in letzter Zeit zur Synthese von Heilmitteln Bedeutung erlangt hat<sup>1)</sup>, ist bisher meistens aus  $\alpha$ -Brom-benzylcyanid, Benzol und Aluminiumchlorid<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> M. Bockmühl u. G. Ehrhardt, Liebigs Ann. Chem. 561, 52 [1948].

<sup>2)</sup> J. Hoch, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 197, 770 [1933].