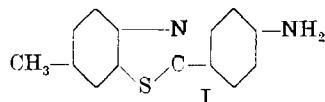


1. Zur Kenntnis des Dehydrothio-p-toluidins

von H. Ed. Fierz-David.

(4. XI. 43.)

Die sogenannte Primulinschmelze besteht, wie bekannt ist, aus verschiedenen Produkten, von denen mindestens eines, das einfache Dehydrothio-p-toluidin I, mit Sicherheit identifiziert ist.



Neben diesem niedrig molekularen Produkte enthält die Primulinschmelze, die technisch aus p-Toluidin und elementarem Schwefel erhalten wird, noch höher molekulare Verbindungen, die bis jetzt nicht vollkommen rein gewonnen werden konnten, obschon ihre Existenz sichergestellt ist¹⁾.

Bis-Dehydrothio-p-toluidin.

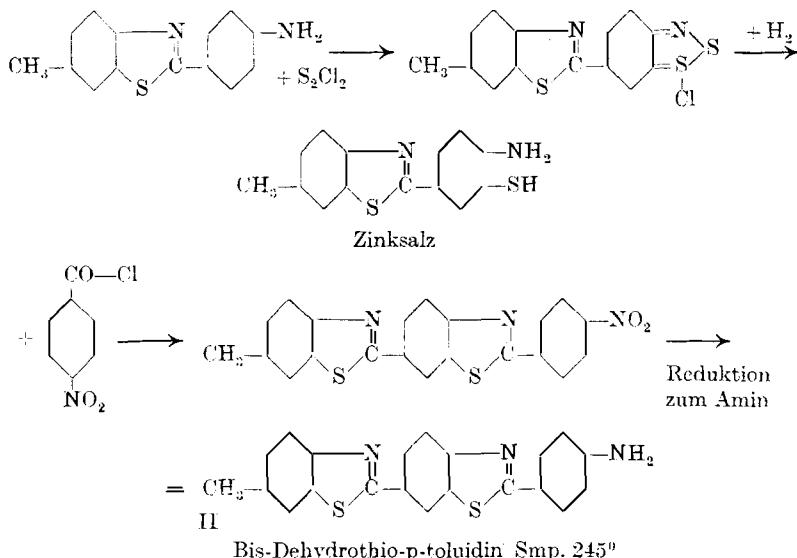
(Mit Walter Brunner.)

Wenn man die rohe Primulinschmelze, erhalten durch Erhitzen von p-Toluidin und Schwefel, erschöpfend mit Alkohol extrahiert, dann gehen über 70 % in Lösung. Die Destillation dieses Extraktes im Hochvakuum (0,1 mm) ergibt rund 45 % der Gesamtschmelze an reinem Dehydrothio-p-toluidin, während der Rest zum Teil zersetzt wird. Unterwirft man den Rückstand der Alkoholextraktion einer weiteren Extraktion mit Chlorbenzol, dann gehen nochmals 10—15 % der Gesamtschmelze in Lösung und der erhaltene Rückstand löst sich noch zu 10—15 % in Dichlorbenzol. Es geht daraus hervor, dass die Primulinschmelze mindestens vier Bestandteile enthält, die in Alkohol, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol löslich sind, wogegen der vierte Bestandteil in diesen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es ist uns gelungen, aus p-Toluidin und Schwefel rund 50 % an reinem Dehydrothio-p-toluidin zu isolieren. Dies geschah dadurch, dass wir die Gesamtschmelze ohne vorherige Reinigung direkt im Hochvakuum destillierten. Näheres lese man in der Brunner'schen Arbeit nach.

Das reine Dehydrothio-p-toluidin fluoresziert im ultravioletten Lichte rein blauviolett, während der alkoholische Extrakt aus der Rohschmelze gelbgrün fluoresziert. Es geht daraus hervor, dass

¹⁾ Über die Arbeiten, welche dieses Gebiet betreffen, kann man sich in der Diss. von Walter Brunner, E.T.H. Zürich 1943 informieren.

in dem alkoholischen Extrakte noch andere Verbindungen enthalten sind, die aber bei der Destillation im Hochvakuum zersetzt werden, indem das Destillat reines Dehydrothio-p-toluidin darstellt. Die nächstliegende Annahme ist, dass es sich um das sogenannte Bis-Dehydrothio-p-toluidin handeln muss. Da es nicht möglich war, die vorliegenden Bestandteile durch Krystallisation oder Destillation befriedigend zu trennen, haben wir das Bis-Dehydrothio-p-toluidin II auf eindeutigem Wege synthetisiert. Die nachfolgenden Formelbilder erläutern den eingeschlagenen Weg.



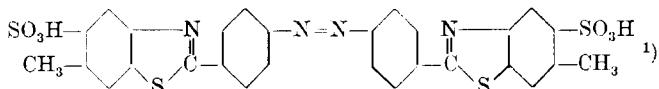
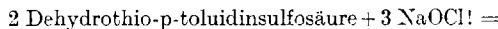
Das Bis-Dehydrothio-p-toluidin zeigt ganz ähnliche Eigenschaften in bezug auf Alkohollöslichkeit wie das einfache Dehydrothio-p-toluidin. Es krystallisiert aus Chlorbenzol in hellgelben blassen Nadeln, die bei 245° schmelzen. Es fluoresziert grüngelb, die Lösung in Chlorbenzol blauviolett. Bei einem Drucke von 0,001 mm Hg-Säure kann man die Substanz ohne Zersetzung bei 220° sublimieren. Bei höherem Drucke findet Zersetzung statt. Aus diesem Grunde gelingt es, aus der Rohschmelze das einheitliche Dehydrothio-p-toluidin rein heraus zu destillieren.

Höher molekulare Primulinbestandteile konnten wir nicht vollkommen rein synthetisieren, weshalb auf deren Beschreibung hier verzichtet wird.

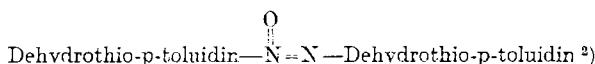
Es geht aus den Ergebnissen hervor, dass gegen 70 % der Primulinschmelze aus Dehydrothio-p-toluidin und dem nächst höheren Analogen besteht. Der Rest (30—25 %) dürfte aus noch höheren Analogen bestehen.

Konstitution des Naphthamingelb NN.

Durch Oxydation der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure mit Hypochlorit, Kaliumhexacyanoferrat(III) und anderen Oxydationsmitteln entsteht ein wichtiger lichtechter Direktfarbstoff, dem man die Konstitution eines Azokörpers zugewiesen hat. Die Bildungsweise dieses Azokörpers war unabgeklärt, weil man bei dessen Herstellung mehr Sauerstoff braucht, als der Gleichung entspricht:



Wir haben den Oxydationsverlauf quantitativ verfolgt und gefunden, dass zuerst quantitativ der Azoxykörper entsteht:



Kocht man diesen Azoxykörper mit mehr Hypochlorit, dann wird er zum richtigen Azokörper reduziert unter Bildung einer äquivalenten Menge Natriumchlorat. Noch einfacher gewinnt man aber den gewünschten Azokörper in der Art, dass man die Sulfosäure des Dehydrothio-p-toluidins zuerst zum Azoxykörper oxydiert und darauf mit einem milden Reduktionsmittel zum Azokörper reduziert. Hierzu eignen sich z. B. Schwefelnatrium, Natriumsulfit, Glucose u. a. m., nicht aber Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), weil dieses den Azokörper zum Hydrazokörper reduziert. Die Reduktion geht aber nicht weiter, was bekannt ist, da man die Naphthamingelb NN nicht weiss ätzen kann. *Ruggli* und *Pestalozzi* haben zwar angegeben, dass es möglich sei, das Naphthamingelb NN mit Titan(III)-chlorid (TiCl_3) zur ursprünglichen Base zu reduzieren; es ist uns dies jedoch nicht gelungen. Die schwierige Reduzierbarkeit eines Azokörpers zum Amin ist nichts Aussergewöhnliches, da derartige Fälle bekannt sind³⁾.

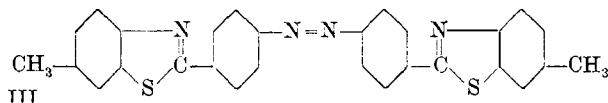
Es steht also fest, dass bei der Oxydation der Sulfosäuren des Dehydro-p-toluidins zuerst der Azoxykörper entsteht, der dann in den Azokörper übergeht. Eine Azinbildung ist ausgeschlossen. Da es aber schwierig ist, das Oxydationsprodukt sicher zu analysieren, haben wir den deni Farbstoff zu Grunde liegenden Azokörper aus der freien Base hergestellt. Nach vielen Versuchen, die *Brunner* eingehend beschrieben hat, fanden wir, dass das Dehydrothio-p-toluidin

¹⁾ Die Stellung der SO_3H -Gruppe wurde von *M. T. Bogert* sichergestellt.

²⁾ Die Oxydation wurde in der Diss. *W. Brunner* graphisch dargestellt.

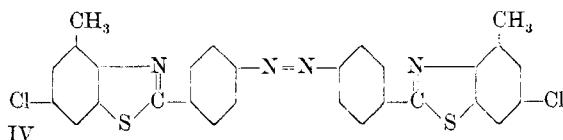
³⁾ Z. B. gelingt es nicht, den p-Toluolsulfo-ester des Orange I, d. i. Sulfanilsäure gekuppelt mit 1-Naphthol und verestert mit p-Toluolsulfochlorid, weiter als zum Hydrazokörper zu reduzieren. Siehe Diss. *Graf*, E.T.H. Zürich, 1943.

in alkoholischer Natronlauge durch Chlor quantitativ zum Azoxykörper oxydiert wird. Man kann, ohne den zersetzbaren Azoxykörper zu isolieren, unmittelbar nach der Oxydation die Reduktion vornehmen und so den reinen Azokörper erhalten:



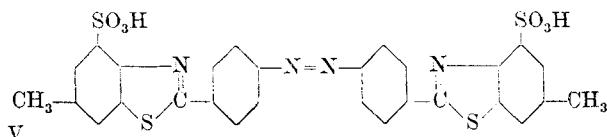
Azokörper aus Dehydrothio-p-toluidin Smp. 322,5° korrig.,
kupferrote Nadeln aus Chlorbenzol.

Dieser Azokörper ist ein schön krystallisierter Körper von scharfem Schmelzpunkt. Mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, wird er glatt zum Dehydrothio-p-toluidin reduziert. Durch Sulfuration erhält man ein Naphthamingelb NN, welches wir zuerst als mit dem Handelsprodukte identisch betrachteten. Eine koloristische Untersuchung zeigte aber, dass es sich um eine isomere Disulfosäure handelt. Die Nüance des neuen Produktes ist entschieden reiner als jene der reinsten Handelsprodukte des Naphthamingelb NN und die Lichtechnik ist bedeutend gesteigert. Sie beträgt in mittleren Färbungen gegen 7—8, während das gewöhnliche Naphthamingelb NN die Lichtechnik 6 hat. Der neue Farbstoff gehört zu den lichtechnischsten Direktgelb, die bekannt sind. Man kann zeigen, dass die Sulfo-gruppen sehr wahrscheinlich neben dem Stickstoffatom des Thiazolkernes stehen müssen, weil der isomere Farbstoff aus der o-Sulfo-säure des Dehydrothio-p-toluidins nicht lichtechnischer ist als das bekannte Naphthamingelb NN. Die Sulfuration des Azokörpers aus dem Thiazol von der Konstitution



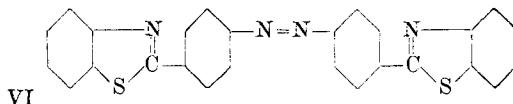
kupferrote glänzende Nadeln Smp. 322° aus o-Dichlorbenzol.

gelingt dagegen überhaupt nicht. Sogar bei der Einwirkung von 40-proz. Oleum bei 200° bleibt die Base unverändert. Man darf daraus schliessen, dass die Konstitution des neuen gelben Azofarbstoffes, erhalten durch Sulfuration des Azokörpers aus Dehydrothio-p-toluidin, die folgende ist:



Neues lichtechtes Naphthamingelb NN¹).

Neben den erwähnten Azoverbindungen wurde noch der unsubstituierte Farbstoff aus 4-(4'-Amino-phenyl)-benzthiazol auf drei verschiedene Arten hergestellt. Erstens durch Oxydation des Aminokörpers mit Natriumhypochlorit und nachträgliche Reduktion mit Natriumhypochlorit oder nachträgliche Reduktion mit Schwefelnatrium. Zu diesem Zwecke wurde das leicht zugängliche 1,2-Amino-thiophenol mit p-Nitrobenzoylchlorid zum Thiazol kondensiert, dieses darauf reduziert und zum Schlusse mit Natriumhypochlorit und nachträgliche Reduktion mit Natriumsulfid in den Azokörper übergeführt:



Smp. 304° korrig., kupferrote Blättchen.

Zweitens wurde aus der 1,4'-Benzolazo-dicarbonsäure und 1,2-Amino-thiophenol das Thiazol hergestellt. Die dritte Methode bestand in der Kondensation von p-Nitrobenzoylchlorid mit 1,2-Amino-thiophenol, worauf das erhaltene Nitrothiazol mit Zinkstaub und Natronlauge zum Azokörper reduziert wurde. Alle drei Methoden ergaben das identische Thiazol, welches einen Azokörper darstellt. Damit ist ein weiterer Beweis erbracht, dass bei der Oxydation der Aminobenzthiazole zuerst der Azoxykörper entsteht²).

Versuchsteil.

(Ausführliche Angaben findet man in der Diss. W. Brunner, 1943, E.T.H. Zürich.)

Synthese des Bis-Dehydrothio-p-toluidins nach der Herz'schen Methode (Formeln siehe im theoretischen Teil). 12 g (0,05 Mol) Dehydrothio-p-toluin wurden in einem 500 cm³ Dreihalskolben, der mit einem mechanischen Rührer versehen war, in 200 cm³ Nitrobenzol bei 30° aufgeschlämmt. Der grösste Teil ging in Lösung. Darauf wurden innerhalb 30 Minuten 80 g (0,06 Mol) Dischwefeldichlorid (S₂Cl₂) zugetropft. Es entstand ein ockergelber Niederschlag. Nun wurde die Masse unter gutem Rühren im Laufe von einer Stunde auf 100° erwärmt. Bei dieser Temperatur beginnt sich Chlorwasserstoff zu entwickeln. Das entweichende Salzsäuregas wurde aufgefangen und quantitativ bestimmt. Die Temperatur wurde im Laufe von 10 Stunden auf 110° gesteigert. Nach dieser Zeit hatten sich 5,7 g HCl entwickelt. Theoretisch sollten es deren 5,5 g sein. Nun wurde abgekühlt und mit 200 g trockenem Benzol verdünnt. Das Reaktionsprodukt schied sich in feinen weinroten Krystallen ab. Diese wurden abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 15,7 g Herz'scher Körper erhalten, was einer Ausbeute von 93% der Theorie entspricht.

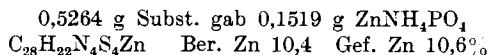
Verseifung des Herz'schen Körpers zum Aminothiophenol. 10 g festes Natriumhydroxyd und 5 g Natriumdithionit (Na₂S₂O₄) wurden in einem Literkolben mit Rührwerk und Thermometer in 500 g Wasser gelöst. 3 g feinpulverisierter Herz'scher Körper wurde in diese Lösung eingetragen und während 5 Stunden auf 80° erwärmt. Die weinrote Farbe des Herz'schen Körpers ging nach und nach über rotbraun, grün nach hellgelb über. Es wurde auf 95° erwärmt und die etwas trübe orangegelbe Lösung

¹) Das Verfahren ist von der J. R. Geigy A.-G., Basel, zum Patent angemeldet.

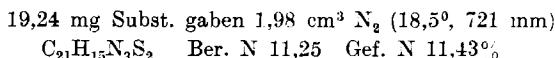
²) Näheres in der Diss. von W. Brunner, E.T.H. Zürich, 1943.

heiss filtriert. Dabei blieb praktisch kein Rückstand auf dem Filter. Die wässerige Lösung trübt sich bald an der Oberfläche und es scheidet sich das Disulfid aus. Aus 3 g *Herz'schem* Körper wurden 2,3 g Disulfid erhalten, was einer Ausbeute von 95% der Theorie entspricht.

Zinksalz des Aminothiophenols. Während das freie Thioaminophenol sehr leicht oxydierbar ist, ist dagegen das Zinksalz beständiger. Zu dessen Isolierung wird wie folgt verfahren. Man versetzt das Natriumsalz des Aminothiophenols mit 50 g Natronlauge von 40° Bé und versetzt mit einer Natriumzinkatlösung (5 g $ZnCl_2$ + 30 cm³ Natronlauge 40° Bé). Das Zinksalz fällt als gelber Niederschlag aus. Man filtriert ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser aus.



Kondensation des *Herz'schen* Aminothiophenols mit p-Nitrobenzylchlorid. 3 g (0,01 Mol) Zinksalz des 2-(4'-Amino-3'-mercaptophenyl)-6-methyl-benzthiazol, 5 g wasserfreies Natriumacetat und 100 cm³ Eisessig wurden in einem 200 cm³-Rundkolben zum Sieden erhitzt. Der grösste Teil des Zinksalzes ging dabei in Lösung. Hierauf wurden 1,9 g (0,01 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid zugegeben und 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es entstand eine gelbe Aufschämmung. Der Nitrokörper wurde direkt in dieser Aufschämmung mit 3 g Zinkstaub zum Amin reduziert. Der Niederschlag ging dabei fast ganz in Lösung. Es wurde nach 4 Stunden bei 90° (Wasserbad) heiss filtriert und durch Zusatz von 200 cm³ Wasser das gelbe Acetat des Bis-Dehydrothio-p-toluidins ausgefällt. Nach der Filtration wurde das Acetat mit verdünntem Ammoniak verrieben und darauf nach der Isolierung aus 100 cm³ Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Das aus Chlorbenzol noch einmal umkristallisierte Thiazol wurde in der Form von gelben Nadeln erhalten, die bei 245° scharf schmelzen.



Die alkoholische Lösung des Bis-Dehydrothio-p-toluidins fluoresziert grün, die Lösung in Chlorbenzol blauviolet. Bei sehr niedrigem Druck (0,01 mm Hg-Säule) lässt es sich bei 220° leicht sublimieren.

Durch Sulfuration des Bis-Dehydrothio-p-toluidins nach bekannten Methoden erhält man das entsprechende Primulin, welches direkt auf Baumwolle zieht und alle Eigenschaften dieses bekannten Farbstoffes zeigt. Ferner kann man diese Sulfosäure mit Natriumhypochlorit zum entsprechenden Naphtamingelb NN oxydieren. Es ist trüber und röter als der Farbstoff, welcher aus dem Dehydrothio-p-toluidin erhalten wird. Es sei noch bemerkt, dass die Fraktionen, die man durch Extraktion mit Dichlorbenzol aus der Primulinschmelze erhält, sowie der darin unlösliche Rückstand, sich kaum von dem Bis-Dehydrothio-p-toluidin in färberischer Hinsicht unterscheiden, nur sind sie etwas farb schwächer.

Darstellung des Azokörpers aus Dehydrothio-p-toluidin. 24 g fein pulverisiertes und gesiebtes Dehydrothio-p-toluidin werden in 300 cm³ Alkohol von 95% suspendiert und dazu 25 g Natriumhydroxyd (fest) gegeben. Man setzt 100 cm³ Wasser hinzu und röhrt, bis sich das Ätnatron gelöst hat. Darauf wird Chlor eingeleitet. Die Suspension (teilweise Lösung) färbt sich rasch dunkel und die Temperatur steigt bis ca. 60°. Von Zeit zu Zeit entnimmt man der Masse einige Tropfen und kocht diese mit einigen cm³ Alkohol auf. Nach ungefähr einer Stunde verschwindet die beobachtete blaue Fluoreszenz der Lösung, was den Endpunkt der Oxydation andeutet. Je nach der Menge des Chlors verläuft diese Oxydation mehr oder weniger rasch. Versuche, die Oxydation in wässriger Suspension durchzuführen, zeigten, dass unter diesen Umständen nur die Oberfläche der Base oxydiert wird. Wenn die Oxydation beendet ist, röhrt man noch 30 Minuten und sorgt durch Einleiten von Chlor, dass die Reaktion auf Kaliumjodidstärkepapier vorhanden ist. Zur Reduktion der entstandenen Azoxyverbindung versetzt man das Gemisch mit 100 cm³ 0,5-n. Natriumsulfidlösung. Die Farbe schlägt in kürzester Zeit in lebhaft Orange um. Die Reduktion wird am besten bei 20° und zum Schlusse bis 60° durchgeführt

(ca. 45 Minuten). Man lässt erkalten und filtriert ab. Der Azokörper wird noch gut mit Wasser ausgewaschen und darauf getrocknet. Ausbeute: 24 g, also quantitativ. Der Schmelzpunkt ist unscharf um 300°.

Durch wiederholtes Umkristallisieren des Rohproduktes aus Nitrobenzol, in dem der Körper in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich ist, erhält man den reinen Azokörper in der Form von kupferglänzenden Nadeln, die scharf bei 322,5° (korrigiert) schmelzen.

20,69 mg Subst. geben 53,38 mg CO₂ und 7,94 mg H₂O

C₂₈H₂₀N₄S₂ Ber. C 70,56 H 4,23%

Gef. „, 70,41 „, 4,29%

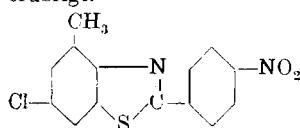
Bei der Umkristallisation dieses Azokörpers wurde beobachtet, dass sich aus der Mutterlauge häufig eine gelbe Substanz ausschied, die einen Schmelzpunkt von 289° zeigte. Beim Umkristallisieren dieser Verbindung aus Chlorbenzol oder Nitrobenzol erhalten wir aber wieder den orangefarbenen Azokörper, der bei 322,5° scharf schmolz. Wir halten es für wahrscheinlich, dass es sich um das stereoisomere Produkt handelt, wobei die Frage offen bleibt, ob die Cis- oder die Transform der Azoverbindung vorliegt.

Das unmethylierte Derivat, erhalten aus Dinitro-diphenyl-disulfid wurde, wie erwähnt, nach drei verschiedenen Methoden hergestellt. Da deren präparative Darstellung aber kein besonderes Interesse bietet, verweise ich auf die Diss. von W. Brunner, wo die Darstellungsweise, sowie die Analysen beschrieben sind. Der Azokörper von der Formel VI (siehe theoretischer Teil S. 5) stellt ebenfalls orangefarbige kupferglänzende Nadeln dar, die bei 304° (korrigiert) scharf schmelzen und sich im übrigen sehr ähnlich wie der Azokörper aus dem Dehydrothio-p-toluidin verhalten.

Die Sulfuration des Azokörpers erfolgt nach bekannten Methoden. (In Monohydrat und 66-proz. Oleum.) Die Aufarbeitung bietet kein weiteres Interesse. Dagegen ist es angezeigt, den fertigen Farbstoff (schwach alkalisch) bei ungefähr 90° auszusalzen. Dabei kann man durch Zugabe einer kleinen Menge Natriumhypochlorit etwa nicht oxydierte Produkte fertig oxydieren. Die Ausbeute an trockenem Farbstoff (salzhaltig), erhalten aus 24 g Azokörper, beträgt rund 36 g. Er löst sich vollkommen klar in warmem Wasser und färbt aus salzhaltigem Bade ein lebhaftes reines Gelb, welches chlorecht ist und die Lichteinheit 7—8 hat.

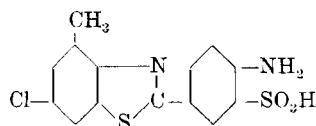
Die Darstellung des Azokörpers nach den andern im theoretischen Teile genannten Methoden muss in der Diss. von W. Brunner nachgelesen werden. Sie verlaufen mit ausgezeichneter Ausbeute und geben identische Produkte. Man kann dort auch die Oxydationskurven nachlesen. Die Herstellung des Azokörpers aus dem Nitrokörper untenstehender Konstitution verläuft sehr glatt.

Dieser Nitrokörper wurde schon von Hauser in dieser Zeitschrift¹⁾ beschrieben, so dass sich eine Wiederholung erübrigt.



Azokörper = kupferglänzende Nadeln aus Dichlorbenzol. Schwer löslich. Formel IV.

Versuche, diesen Azokörper zu sulfurieren, schlugen fehl. Auch mit 40-proz. Oleum bei 200° tritt keine Sulfuration ein. Dagegen hat Hauser (loc. cit.) die Sulfosäure des entsprechenden Aminokörpers:



glat mit Natriumhypochlorit zum Azofarbstoff oxydieren können.

¹⁾ Helv. 11, 198 (1928).

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde das Bis-Dehydro-p-toluidin nach der *Herz'schen* Synthese hergestellt.

2. Es wurde gezeigt, dass die Oxydation der Sulfosäuren, sowie der Basen der Dehydrothio-p-toluidine über den Azoxykörper verläuft. Dieser kann in den Azokörper übergeführt werden. Derartige Azokörper liegen dem Naphthamingelb zugrunde.

3. Durch Sulfuration des Azokörpers des Dehydrothio-p-toluidins entsteht ein isomerer Farbstoff, welcher die Sulfogruppen höchst wahrscheinlich neben dem N-Atom des Thiazolringes enthält. Er ist bedeutend lichtechter als das bekannte Naphthamingelb NN.

Die Analysen wurden von Fr. Dr. *E. Panner* ausgeführt.

Zürich, Techn. chem. Laboratorium der E.T.H.

2. Die Umlagerung von 17-Oxy-20-keto-steroiden V¹⁾.

17a-Methyl-D-homo-ätiocholan und einige Derivate

von *C. W. Shoppee*²⁾.

(17. XI. 43)

In Zusammenhang mit Untersuchungen des Diginins³⁾ war die Herstellung des Kohlenwasserstoffs 17a-Methyl-D-homo-ätiocholan (XVIII) von Interesse. Hierbei war es möglich, die schon bei der Allo-pregnan-Reihe gemachten Beobachtungen bezüglich der Umlagerung von 17-Oxy-20-keto-steroiden auch auf die Pregnan-Reihe zu übertragen.

Das als Ausgangsmaterial benutzte 3(β)-Acetoxy-ätiocholan-on-(17)⁴⁾ (IIa) wurde aus dem bei der Hydrierung von 3(β)-Acetoxy-androsten - 5 - on - (17) (trans - Dehydro - androsteron - acetat) (I) entstehenden Gemisch nach einer vereinfachten Methode⁵⁾ isoliert und zum freien Keton (II) verseift. Das 3(β)-Oxy - ätiocholan - on - (17) (II)⁴⁾⁶⁾ wurde nach *Stavely*⁷⁾ mit Acetylen in Gegenwart von Kalium-

¹⁾ 4. Mitteilung: *C. W. Shoppee, D. A. Prins*, *Helv.* **26**, 2089 (1943).

²⁾ Rockefeller Research Fellow an der Universität Basel.

³⁾ *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, *Helv.* **23**, 975 (1940).

⁴⁾ *L. Ruzicka, M. W. Goldberg, J. Meyer, H. Brüngger, E. Eichenberger*, *Helv.* **17**, 1395 (1934).

⁵⁾ *T. Reichstein, A. Lardon*, *Helv.* **24**, 955 (1941); vgl. *V. Wenner, T. Reichstein*, *Helv.* **27**, 24 (1943).

⁶⁾ *R. E. Marker, H. M. Crooks, R. B. Wagner*, *Am. Soc.* **64**, 818 (1942).

⁷⁾ *H. E. Stavely*, *Am. Soc.* **61**, 79 (1939).