

Isoquercitrin:	Probe aus der Sammlung von Herrn Prof. S. H. Wender, Norman/Oklahoma.
Rutinose:	dargestellt aus Rutin durch halbtägige Hydrolyse mit 1%iger Schwefelsäure.

Anschrift: Prof. Dr. L. Hörhammer, Institut für pharmazeutische Arzneimittellehre, München 2, Karlstraße 29.

1737. K. E. Schulte und J. Reisch*)

Beitrag zur Frage der Konstitution der γ -Ketosäureamide

Aus der Abt. II des Pharmazeutischen Instituts der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 12. Juli 1958)

Das 1-Phenyl-5-methyl-pyrrolon-(2) (I $R_1 = CH_3$), über dessen Darstellung aus Pentin-(4)-säureanilid wir in einer vorhergehenden Mitteilung¹⁾ berichteten, geht in Gegenwart von Wasser in das 1-Phenyl-5-methyl-5-oxy-pyrrolidon-(2) (II $R_1 = CH_3$) über. Diese Verbindung zeigt auffallenderweise keine Schmelzpunktdepression mit dem Umsetzungsprodukt aus α -Angelicalacton und Anilin — dem im allgemeinen die Konstitution eines Lävulinsäureanilids zugesprochen wird — eine Beobachtung, auf die bereits E. Walton²⁾ hingewiesen hat. Es erhebt sich daher die Frage, ob dem Hydratationsprodukt des 1-Phenyl-5-methyl-pyrrolon-(2) die Konstitution des Lävulinsäureanilids zukommt oder ob umgekehrt das Lävulinsäureanilid als 5-Oxy-pyrrolidon vorliegt. Dieser Frage kommt gewisse Bedeutung zu insofern, als oft ungesättigte γ -Lactone durch ihre Reaktionsbereitschaft mit Anilin charakterisiert werden.

Die Synthese eines 5-Oxy-pyrrolidons, für das im „Beilstein“³⁾ auch die Struktur eines γ -Ketonsäureamids angegeben ist, beschrieben schon vor längerer Zeit A. Haller und E. Bauer⁴⁾. Durch Behandlung von 3,3,5-Trimethyl-pyrrolidon-(2) mit 4%iger wässriger Kaliumpermanganat-Lösung konnte die Hydroxyl-Gruppe in 5-Stellung eingeführt werden. Nach R. Lukeš⁵⁾ sind 5-Oxy-pyrrolidone (II $R_1 =$ Alkyl oder Aryl) durch Grignard-Synthese aus N-Phenyl-succinimid (III) zugänglich. Das mit dem 5-Methyl-Derivat (II $R_1 = CH_3$) isomere Lävulinsäureanilid (IV) wird nach R. Lukeš und V. Prelog⁶⁾ bei der Umsetzung von α -Angelicalacton mit Anilin erhalten.

*) Teil der Dissertation J. Reisch, Freie Universität Berlin, 1958.

¹⁾ K. E. Schulte und J. Reisch, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 292, 51 (1959).

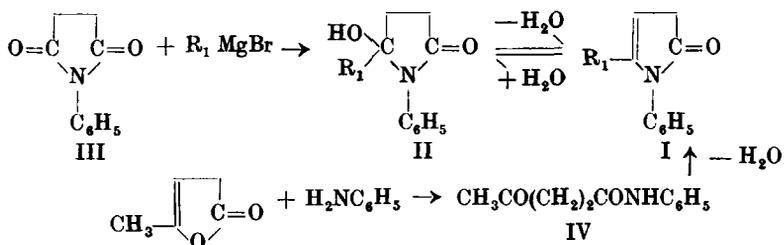
²⁾ E. Walton, J. Chem. Soc. 1940, 438.

³⁾ Beilstein, Handbuch Org. Chem., I. Erg.-Werk, 20.—22. Bd., S. 453.

⁴⁾ A. Haller und E. Bauer, Compt. rend. 158, 1086; ref. C. 1914/II, 2107.

⁵⁾ R. Lukeš, Bull. Internat. de l'Académie des Sciences de Bohème 35, 1926; ref. C. 1929/I, 523; Chem. Listy 22, 1 (1928); ref. C. 1929/I, 1454; Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 4, 31 (1932); ref. C. 1932/I, 3062.

⁶⁾ R. Lukeš und V. Prelog, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1, 282; ref. C. 1929/II, 719.



Die gut kristalline Verbindung soll sich durch Aussehen und Löslichkeit von dem entsprechenden Oxy-pyrrolidon unterscheiden, obwohl für beide Verbindungen fast der gleiche Schmelzpunkt gefunden wurde. Aus beiden Verbindungen entsteht durch Wasserabspaltung das zugehörige Pyrrolon (I $\text{R}_1 = \text{CH}_3$), eine Reaktion, die umkehrbar ist, ähnlich wie bei den Pyrrolinen. Aus letzteren Verbindungen entstehen durch Hydratation die α -Oxy-pyrrolidine, die mit den γ -Aminoketonen tautomer sind. Für die unterschiedliche Struktur der beiden isomeren Verbindungen spricht nach *R. Lukeš* u. Mitarb.⁶⁾ auch der Befund, daß ein Anil nur aus dem Reaktionsprodukt vom α -Angelicalacton mit Anilin erhalten wurde, während das isomere Oxy-pyrrolidon nicht in Reaktion trat.

Diese Ergebnisse von *R. Lukeš* u. Mitarb. werden von *E. Walton*²⁾ angezweifelt, der u. a. durch die Mischschmelzprobe, die auffallenderweise von *Lukeš* nicht gemacht wurde, die Identität der durch Grignard-Synthese dargestellten Oxy-pyrrolidone mit den durch Umsetzung von 4,5-ungesättigten γ -Lactonen mit primären Aminen gewonnenen Verbindungen bewies. Gegen das Entstehen von Ketosäureamiden spricht nach *E. Walton* auch die Stabilität der Verbindungen gegenüber Alkali sowie ihre Löslichkeit in Säuren und Alkali umso mehr, als ähnlich gebaute Verbindungen wie Oxindol, Dioxindol und Indoxyl gleichfalls amphoter sind.

Allerdings läßt sich die OH-Gruppe in den 5-Oxy-pyrrolidonen nicht durch Umsetzung mit Dimethylsulfat, Essigsäureanhydrid oder Phenylisocyanat nachweisen; mit Acetylchlorid entstehen jedoch die zugehörigen Pyrrolone-(2). Es muß also die Hydroxylgruppe als Wasser abgespalten worden sein. Von den zahlreichen von *E. Walton* auf beiden Synthesewegen dargestellten Oxy-pyrrolidonen entfärbte nur die N-Phenyl-Verbindung Bromwasser, da hier das Brom in den N-ständigen Benzolring geht.

Im Widerspruch zu den Folgerungen *E. Waltons* stehen die Ergebnisse von *F. A. Kuehl*, *R. P. Linstead* und *B. A. Orkin*⁷⁾, die den Umsetzungsprodukten ungesättigter γ -Lactone mit Anilin ebenfalls die Konstitution von γ -Ketosäureaniliden zuordnen, da sie die entsprechenden Semicarbazone und 2,4-Dinitrophenyl-hydrazone herstellen konnten.

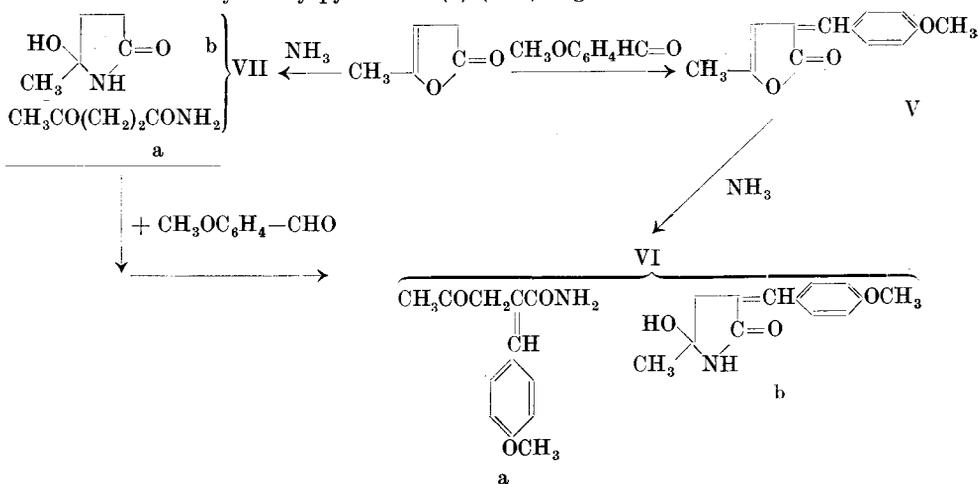
Von Interesse ist in diesem Zusammenhang auch die Beobachtung, die *W. Langenbeck* und *H. Boser*⁸⁾ bei dem Versuch, die γ -Aminocrotonsäure aus Phthalimido-crotonsäure-methylester und Hydrazin darzustellen, machten. Es wurde nämlich das Lactam der γ -Amino-crotonsäure (Pyrrolon-(2)) erhalten, das aber

⁷⁾ *F. A. Kuehl*, *R. P. Linstead* und *B. A. Orkin*, J. Chem. Soc. [London] 1950, 2213.

⁸⁾ *W. Langenbeck* und *H. Boser*, Chem. Ber. 84, 526 (1951).

noch 1 Mol Wasser enthielt. Dieses Wasser wurde unter Bezugnahme auf *R. Lukeš* als Kristallwasser angesprochen, da es bei 4stündigem Trocknen bei 105° abgegeben und beim Umkristallisieren aus Wasser wieder aufgenommen wurde, obwohl bei der reversiblen Hydratation der Pyrrolone nach *R. Lukeš* das Wasser an die Doppelbindung angelagert wird, eine Auffassung, der sich auch *E. Walton* anschließt. Danach müßte das von *W. Langenbeck* und *H. Boser* erhaltene Hydrat ein Oxy-pyrrolidon darstellen, desse Hydroxylgruppe wahrscheinlich sich auch — nach vorhergegangener Verschiebung der Doppelbindung in 4,5-Stellung — in 5-Stellung befindet. Für diese Annahme spricht u. a. der Umstand, daß das 4-Oxy-pyrrolidon-(2), wie *K. Balenovic*, *I. Jambresic* und *B. Urbas*⁹⁾ nachgewiesen haben, mit dem Lactam der β -Oxy- γ -amino-buttersäure identisch wäre, das bereits von *C. Tomita*¹⁰⁾ dargestellt worden ist und gänzlich andere Eigenschaften besitzt. Außerdem spricht nach *H. Plieninger* und *M. Decker*¹¹⁾ die leichte Abspaltbarkeit des Wassers gegen eine 4-Stellung der Hydroxylgruppe. Das 3-Oxy-pyrrolidon-(2) wäre identisch mit dem Lactam der α -Oxy- γ -amino-buttersäure, das schon von *E. Fischer* und *A. Göddertz*¹²⁾ durch Erhitzen der Säure auf 210° dargestellt wurde; die OH-Gruppe wurde nicht als Wasser abgespalten. Gegen eine Stellung der Hydroxylgruppe in 3-Stellung sprechen auch die Additionsregeln der theoretischen organischen Chemie.

Durch die Untersuchungen von *J. Thiele*, *R. Tischbein* und *E. Lossow*¹³⁾ ist bekannt, daß α -Angelicalacton mit Anisaldehyd das 3-Anisal- α -angelicalacton (V) bildet. Versetzt man nun eine Lösung dieser Verbindung in absolutem Alkohol bis zur Sättigung mit Ammoniak, so entsteht eine gelbgefärbte Verbindung, der sowohl die Konstitution eines α -Anisal-lävulinsäureamids (VIa) als auch die eines 3-Anisal-5-methyl-5-oxy-pyrrolidon-(2) (VIb) zugeordnet werden kann.



⁹⁾ *K. Balenovic*, *I. Jambresic* und *B. Urbas*, *J. Org. Chem.* 19, 1589 (1954).

¹⁰⁾ *C. Tomita*, *Z. physiol. Chem.* 124, 253 (1923).

¹¹⁾ *H. Plieninger* und *M. Decker*, *Liebigs Ann. Chem.* 598, 198 (1956).

¹²⁾ *E. Fischer* und *A. Göddertz*, *Chem. Ber.* 43, 3277 (1910).

¹³⁾ *J. Thiele*, *R. Tischbein* und *E. Lossow*, *Liebigs Ann. Chem.* 319, 180 (1901).

Andererseits läßt sich nach *L. Wolff*¹⁴) aus α -Angelicalacton und konz. wäßrigem Ammoniak Lävulinsäureamid (VIIa) herstellen. Diese Verbindung kann nun unter den gleichen Bedingungen mit Anisaldehyd umgesetzt werden. Es entsteht eine gelbgefärbte kristalline Substanz, welche keine Schmelzpunktdepression mit der auf ersterem Wege erhaltenen gibt. Die Identität dieser auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung läßt nun folgenden Schluß zu: Der Anisalrest muß bei beiden Substanzen in der gleichen Stellung zur Carbonylgruppe stehen. Nachdem aber durch die Untersuchungen von *J. Thiele* u. Mitarb. bekannt ist, daß die Kondensation beim α -Angelicalacton in 3-Stellung erfolgt, muß sie auch bei dem nach *L. Wolff* dargestellten Lävulinsäureamid in der gleichen Stellung eingetreten sein. Diese letztere Reaktion ist aber nur dann möglich, wenn das *Wolffsche* Lävulinsäureamid als 5-Oxy-pyrrolidon vorgelegen hat, da nach *H. Fischer*¹⁵) ähnliche Verbindungen mit aromatischen Aldehyden in 3-Stellung kondensieren und andererseits nach *E. Erlenmeyer jun.*¹⁶) die Lävulinsäure in Gegenwart von Natriumhydroxyd mit Benzaldehyd in δ -Stellung reagiert.

Zur weiteren Erklärung der Konstitution dieser Verbindung wurden die IR-Spektren sowohl in fester Form (Kaliumbromid) als auch in Lösung (Chloroform) aufgenommen *); sie sind in Abbildung 1 bis 7 wiedergegeben **). Das Umsetzungsprodukt des α -Angelicalactons mit Ammoniak (VII) zeigt in kristalliner Form (Abb. 1) keine Doppelbande bei 5,80 bis 5,86 μ , die bei Säureamid-Struktur zu erwarten wäre; weiterhin fehlt eine deutliche NH_2 -Doppelbande. Die undeutliche

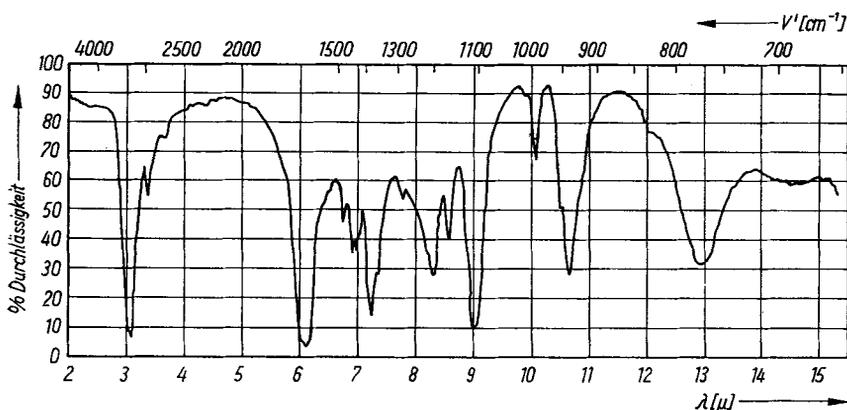


Abb. 1. Reaktionsprodukt des α -Angelicalactons mit wäßrigem Ammoniak
(1,05 mg/300 mg KBr).

*) Gemessen wurde im PERKIN-ELMER, Modell 21, NaCl-Prisma.

**) Für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren möchten wir auch hier den Herren Dr. Neudert und Dr. Röpke vom Hauptlaboratorium der Schering A.G. Berlin unseren herzlichsten Dank aussprechen.

¹⁴) *L. Wolff*, Liebigs Ann. Chem. 229, 249 (1885).

¹⁵) *H. Fischer*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 132, 174 (1923).

¹⁶) *E. Erlenmeyer jun.*, Chem. Ber. 23, 74 (1890).

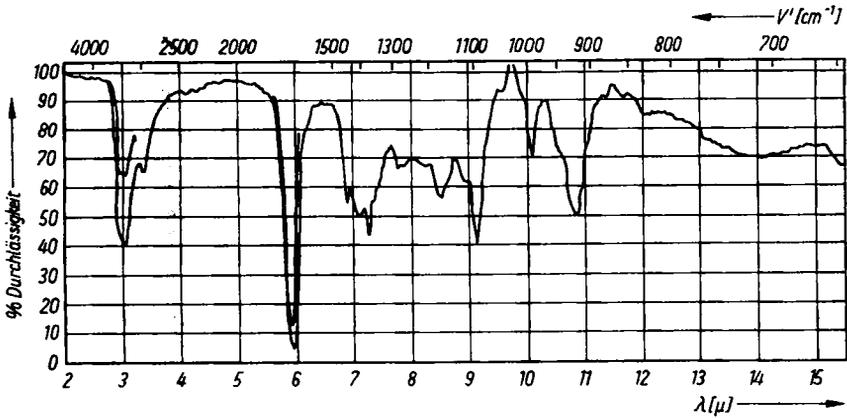


Abb. 2. Reaktionsprodukt des α -Angelicalactons mit wässrigem Ammoniak (Lösungsmittel: CHCl_3 , Konzentration: 2% [1%], Schichtdicke 0,2 mm).

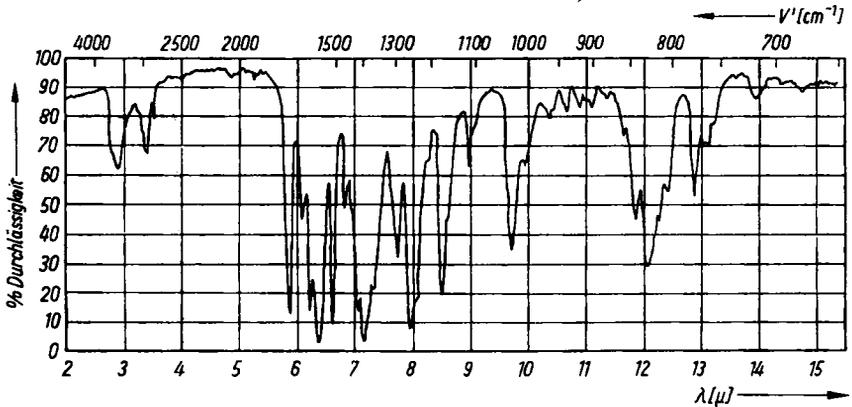


Abb. 3. Na-Salz der α -Anisalävulinic acid (1,07 mg/300 mg KBr).

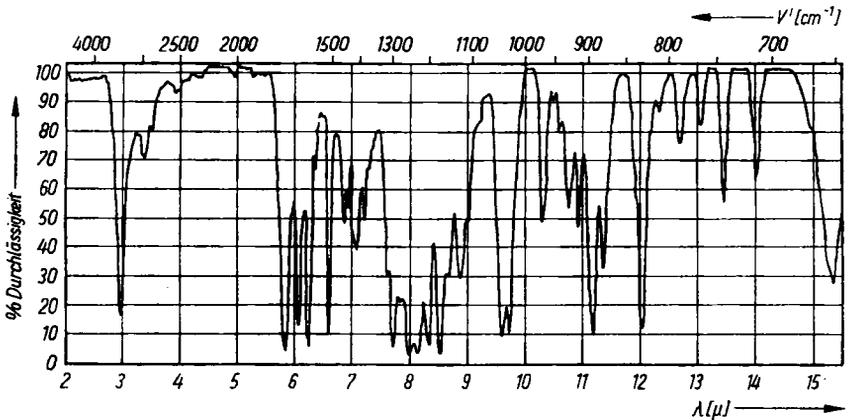


Abb. 4. α -Anisalävulinic acid (1,08 mg/300 mg KBr).

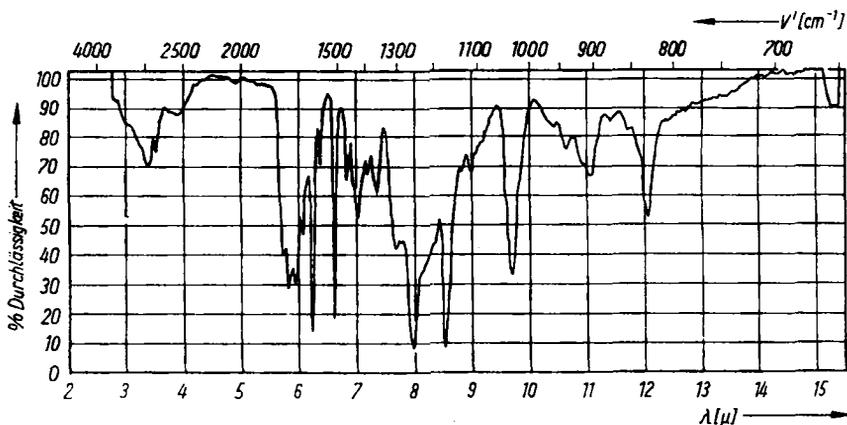


Abb. 5. α -Anisalävulinensäure (Lösungsmittel: CHCl_3 , Konzentration: 2%, Schichtdicke 0,2 mm).

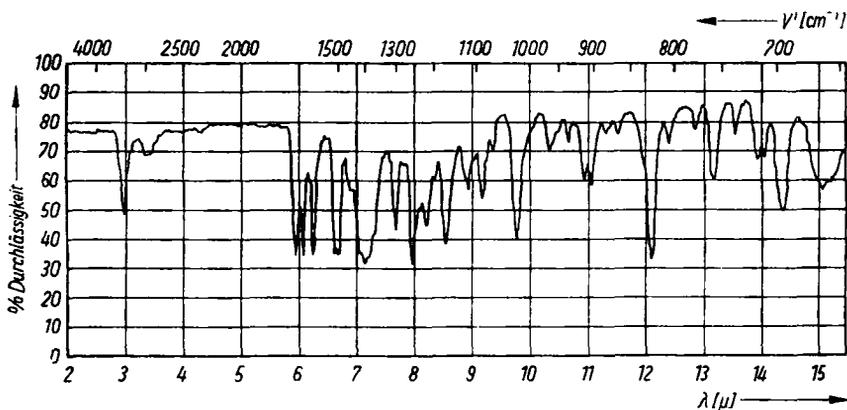


Abb. 6. Reaktionsprodukt des α -Anis-2-angelicalactons mit Ammoniak (1,05 mg/300 mg KBr).

Bande bei $3,07 \mu$ kann eher als eine Überlagerung der OH- und NH-Bande angesehen werden. Diese Befunde sprechen also für die Konstitution eines 5-Methyl-5-oxy-pyrrolidon-(2) (VIIb). Für das Umsetzungsprodukt aus 3-Anisal-angelicalacton mit Ammoniak (VI) ist aus den gleichen Gründen in kristalliner Form die Ring-Struktur die wahrscheinlichere (Abb. 6). Es fehlt nämlich ebenfalls die Keto-bande bei $5,80$ bis $5,86 \mu$; die starke Bande bei $2,97 \mu$ ist nicht durch eine Enolisation bedingt — diese konnte durch p_H -Titration ausgeschlossen werden — sie deutet auf eine OH-Gruppe in 5-Stellung hin. Dem Reaktionsprodukt ist demnach die Konstitution eines 3-Anisal-5-methyl-5-oxy-pyrrolidon-(2) (VIb) zuzuordnen. Gestützt wird diese Annahme der Ring-Struktur noch durch das IR-Spektrum der

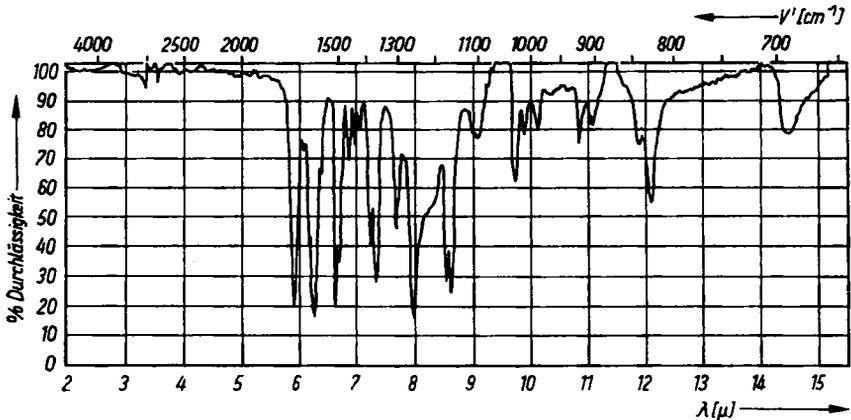
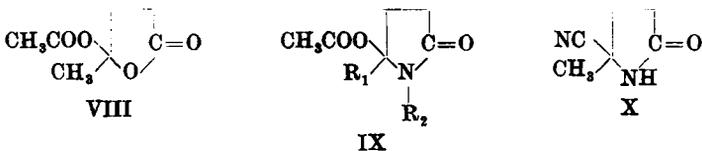


Abb. 7. Reaktionsprodukt des α -Anisal-2-angelicalactons mit Ammoniak
(Lösungsmittel: CHCl_3 , Konzentration: 2%, Schichtdicke 0,2 mm).

α -Anisallävulinsäure, die durch Verseifen des 3-Anisal- α -angelicalactons gewonnen wurde (Abb. 4). Auch für diese Säure muß in der kristallinen Form die Konstitution eines Oxy-lactons bzw. eines inneren Halbesters der o-Ketoform angenommen werden, und zwar sprechen dafür einmal die schmale ausgeprägte OH-Bande bei $3,0 \mu$, die nur durch eine Oxy-lacton-Struktur zu erklären ist, da eine enolische OH-Gruppe nicht nachgewiesen werden konnte, weiterhin zwei starke Banden im —C—O— Gebiet bei $9,6$ und $9,73 \mu$, die sehr wahrscheinlich der Ätherbindung und der ≡C—OH -Bindung zuzuordnen sind, und außerdem die Bande bei $5,85 \mu$; diese könnte eine langwellig verschobene γ -Lactonbande sein (durch C=C -Konjugation und OH-Einfluß), da die normale Lage bei $5,62$ bis $5,68 \mu$ zu erwarten ist.

Diese Hinweise für die Oxy-lacton-Form der α -Anisal-lävulinsäure würden die Vorstellungen von *H. Hellberger*, *S. Neuberg* und *H. Civelekoglu*¹⁷⁾ über den Reaktionsmechanismus der Lactonisierung von Lävulinsäure mit Hilfe von Acetanhydrid stützen, der nach den Vorstellungen dieser Autoren über das Acetylderivat des Oxy-lactons (VIII) als Zwischenprodukt abläuft.



Auch für die Bildung eines Pyrrolons aus dem dazugehörigen Oxypyrrolidon mit Acetylchlorid nach *E. Walton* wäre als Zwischenprodukt das Acetylderivat des Oxy-pyrrolidons (IX) anzunehmen. Jedoch konnten sowohl *H. Hellberger* u.

¹⁷⁾ *H. Hellberger, S. Neuberg und H. Civelekoglu, Liebigs Ann. Chem. 561, 215 (1949).*

Mitarb. als auch *E. Walton* die intermediär auftretenden Acetylderivate nicht isolieren.

Ein weiterer Hinweis dafür, daß die Pyrrolon-Bildung aus Oxy-pyrrolidon und Acetylchlorid über die Zwischenstufe eines Esters der Oxy-pyrrolidone abläuft, dürfte die von *H. J. Glenn*, *M. Friesfelder*, *G. Stone* und *E. Hertz*¹⁸⁾ untersuchte Reaktion des Lävulinsäure-butylesters mit Ammoniak in Gegenwart von Blausäure sein. Hier läßt sich nämlich der Cyanester des Oxy-pyrrolidons (X) isolieren, da die Reaktion bei diesem Ester stehenbleibt und nicht zum Pyrrolon weiterläuft.

Zur weiteren Abklärung wurde auch das IR-Spektrum des Natriumsalzes der α -Anisal-lävulinsäure aufgenommen (Abb. 3), da dieses Salz sehr wahrscheinlich in der offenen Form vorliegt. Tatsächlich besitzt das Natriumsalz ein anderes Spektrum als die freie Säure. Es unterscheidet sich einmal in der OH-Bande bei $3,0 \mu$, die bei dem Natriumsalz der Säure als breite diffuse Bande ausgebildet ist und von einer geringen unvermeidbaren Menge Kristallwasser herrühren dürfte. Weiterhin ist bei $6,37 \mu$ und $7,15 \mu$ die Carboxyl-Salz-Bande vorhanden und ebenfalls Carbonylbanden bei $9,71 \mu$ (Ätherbande) und bei $5,87 \mu$ (Ketobande). Die im allgemeinen nicht beobachtete Verschiebung der Maxima nach kürzeren Wellenlängen im UV-Spektrum eines Salzes einer organischen Säure könnte hier durch die Öffnung des Lactonrings erklärt werden.

In scheinbarem Widerspruch zu diesen Ergebnissen stehen noch die Versuchsergebnisse von *R. P. Linstead* u. Mitarb.⁷⁾. Es ließ sich aber zeigen, daß die gleichen Verbindungen, für die in kristalliner Form eine Ringstruktur sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte, in Chloroformlösung andere IR-Spektren besitzen, die nur durch die Kettenstruktur erklärbar sind (Abb. 2, 5, 7). So ist z. B. in dem IR-Spektrum der Chloroformlösung der α -Anisal-lävulinsäure (Abb. 5) keine OH-Bande mehr erkennbar, dagegen sind getrennte Keto- und Carboxylbande vorhanden. Die gleiche Veränderung beobachtet man beim 5-Methyl-5-oxy-pyrrolidon-(2), wenn dessen IR-Spektrum nicht in Kaliumbromid, sondern in Chloroform aufgenommen wird (Abb. 2). Das Spektrum deutet darauf hin, daß die Substanz in dieser Lösung als Lävulinsäureamid vorliegt. Bei der Darstellung der Semicarbazone bzw. Dinitrophenylhydrazone der γ -Ketosäureanilide liegen offenbar Bedingungen vor, bei denen die Kettenstruktur die begünstigtere ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse dürfte es sehr wahrscheinlich sein, daß die Lävulinsäureamide mit den 5-Oxy-pyrrolidonen tautomer sind, sie können je nach den Bedingungen sowohl in der Ketten- als auch in der Ringform reagieren; im kristallinen Zustand liegen sie in der cyclischen Form vor, während in Lösung die Kettenform überwiegt; die Lage des Gleichgewichts hängt in letzterem Falle u. a. von den Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Bei der Ausbildung der cyclischen Form müßte das C-Atom der γ -Ketogruppe asymmetrisch werden. Mit der Untersuchung dieser Frage sind wir noch beschäftigt.

¹⁸⁾ *H. J. Glenn*, *M. Friesfelder*, *G. Stone* und *E. Hertz*, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3080 (1955).

Beschreibung der Versuche

Lävulinsäureamid nach *L. Wolff*¹⁴⁾

10 g (0,1 Mol) α -Angelicalacton wurden vorsichtig in 20 ml konz. wäßrigem Ammoniak eingetragen und das Reaktionsprodukt im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Nach einigen Tagen erstarrte der Sirup, und die entstandenen Kristalle wurden nun durch Abpressen auf einem Tonteller von den öligen Bestandteilen getrennt. Das kristalline Rohprodukt wurde aus Chloroform umkristallisiert. Schmp. 107—108°.

Ausbeute: 7 g (60% d. Th.); weiße sechseckige Täfelchen.

3-Anisal-5-methyl-5-oxy-pyrrolidon-(2)

6 g (0,05 Mol) Lävulinsäureamid wurden mit 7 g (0,05 Mol) Anisaldehyd und einigen Tropfen Diäthylamin auf dem Ölbad auf 110—120° erhitzt. Nach jeweils 15 Min. wurden noch dreimal 2—3 Tropfen Diäthylamin zugesetzt. Das braune, mit Kristallen durchsetzte Reaktionsprodukt wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 178°.

Ausbeute: 4,5 g (40% d. Th.).

3-Anisal- α -angelicalacton¹⁵⁾

10 g (0,1 Mol) α -Angelicalacton wurden mit 15 g (0,11 Mol) Anisaldehyd und einigen Tropfen Diäthylamin auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 15 Min. wurden abermals 2 bis 3 Tropfen Diäthylamin zugesetzt und noch 45 Min. erhitzt. Das noch warme Reaktionsprodukt wurde mit 10%iger Natriumbisulfid-Lösung solange durchgeschüttelt, bis der Überschuß des Aldehyds entfernt war. Das gelbe kristalline, in Wasser unlösliche Kondensationsprodukt wurde abgesaugt, ausgiebig mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 98,5—99°.

Ausbeute: 12 g (55% d. Th.); gelbe Nadeln.

3-Anisal-5-methyl-5-oxy-pyrrolidon-(2)

In eine Lösung von 4,4 g (0,02 Mol) 3-Anisanyl- α -angelicalacton in 60 ml Alkohol wurde unter Eiskühlung bis zur Sättigung Ammoniak eingeleitet. Aus der Lösung schied sich nach 12stündigem Stehen das kristalline Reaktionsprodukt ab, das noch mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp. 178°.

Ausbeute: 3,3 g (75% d. Th.); gelbe Blättchen.

$C_{13}H_{15}NO_3$ (233,26)	Ber.: C = 66,93%	H = 6,49%	N = 6,00%
	Gef.: „ = 66,95%	„ = 6,95%	„ = 6,28%

Anschrift: Prof. Dr. K. E. Schulte, Abt. II des Pharmaz. Instit., Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Str 2—4.

1738. Melanie Rink und Klaus Wilms

Zur Kenntnis des 17-Trichlormethylsparteins

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn, Direktor Prof. Dr. K. Winterfeld

(Eingegangen am 14. Juli 1958)

Durch Umsetzung von 17-Hydroxyspartein III mit Chloroform hatten *M. Rink* und *K. Grabowski*¹⁾ Kristalle erhalten, die sie als Trichlormethylspartein I ansprachen. Zum Nachweis, daß bei I keine Additionsverbindung zwischen Chloro-

¹⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 289, 695 (1956).