

123. Über Amino-hydrazokörper.

(25. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte¹⁾)

von Paul Ruggli und Kurt Hölzle.

(14. V. 43.)

Nachdem uns in letzter Zeit die Darstellung mehrerer Dis-hydrazoverbindungen gelungen ist²⁾, interessierte uns auch die Frage, ob Monoamino-hydrazokörper existenzfähig sind. Die bisherigen Erfahrungen liessen dies zweifelhaft erscheinen, da beispielsweise beim 4-Amino-hydrazobenzol eine freiwillige Disproportionierung, eine Semidinumlagerung oder ein Zerfall in Anilin und Chinon-diimid nahe-liegend erscheint.

Wenn wir von älteren Publikationen, in denen die reduktive Spaltung des 4-Amino-azobenzols mit Zinn und Salzsäure³⁾ oder mit Ammoniumsulfid⁴⁾ zu Anilin und p-Phenylendiamin beschrieben wird, absehen, kann von späteren Ergebnissen⁵⁾ die Bildung von 4,4'-Diamino-diphenylamin⁶⁾ beim Behandeln mit schwefliger Säure und Zinkstaub und nachfolgendem Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure hervorgehoben werden, weil sie auf einer Semidinumlagerung des intermediär anzunehmenden Amino-hydrazobenzols beruht.

Über die katalytische Hydrierung liegt eine Angabe von *A. Brochet*⁷⁾ vor, der mit 10–15 Atmosphären Wasserstoffdruck bei 100–150° die Spaltung zu Anilin und p-Phenylendiamin durchführte. Wir haben deshalb die Hydrierung des 4-Amino-azobenzols in alkoholischer homogener Lösung bei Zimmertemperatur mit *Raney-Nickel* ausgeführt und sie nach Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff unterbrochen. Die Aufarbeitung ergab zu 50% unverändertes Amino-azobenzol, zu 50% totale Spaltung in Anilin und p-Phenylendiamin. Die katalytische Hydrierung hat sich auch in andern von uns geprüften Fällen zur Isolierung von Hydrazokörpern nicht bewährt.

¹⁾ Letzte Mitteilung *Helv.* **26**, 814 (1943).

²⁾ *P. Ruggli* und *J. Rohner*, *Helv.* **25**, 1533 (1942); *P. Ruggli* und *K. Hölzle*, *Helv.* **25**, 822 (1943). Über einen weiteren Fall soll nächstens berichtet werden.

³⁾ *C. A. Martius* und *P. Griess*, *Z.* **1866**, 136.

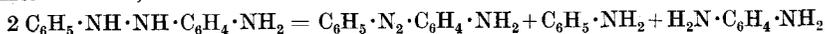
⁴⁾ *G. Schultz*, *B.* **17**, 463 (1884).

⁵⁾ *Z. B.* Studium der Kinetik bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid, *H. Goldschmidt* und *A. Braanaas*, *Z. physikal. Ch.* **96**, 191 (1920).

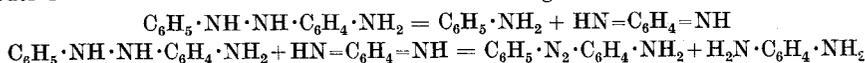
⁶⁾ *Ph. Barbier* und *P. Sisley*, *Bl. [3]* **33**, 1233 (1905).

⁷⁾ *Bl. Soc. ind. Mulhouse* **88**, 703 (1922); *C.* **1923**, II, 959.

Offenbar wird die Hydrazostufe hier mit grösserer Geschwindigkeit weiter hydriert¹⁾. Daneben sind auch Disproportionierungen des intermediär entstehenden Amino-hydrazobenzols denkbar, entweder dimolekular:



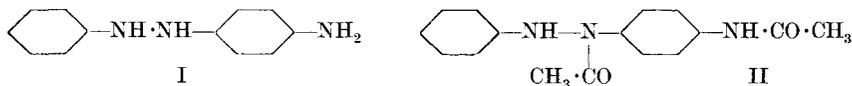
oder mit einer monomolekularen Reaktion als Anfangsstufe:



Für eine reaktionskinetische Behandlung fehlt das Abfangmittel, da die in Betracht kommenden Reagentien die Disproportionierung katalysieren.]

Die bisherigen negativen Ergebnisse wurden daher auch in der Lehrbuch-Literatur²⁾ folgendermassen ausgesprochen: „Amino- und Oxy-hydrazoverbindungen sind, anders als in der einfachen Reihe, gegen Reduktionsmittel so unbeständig, dass sie sofort an der Hydrazinbindung zerlegt werden“³⁾.

Anschliessend an unsere Erfahrungen über die Reduktion von Disazo- zu Dis-hydrazokörpern sind wir auch hier zu milden chemischen Reduktionen übergegangen. Reduziert man 4-Aminoazobenzol in mässig warmer alkoholischer Lösung durch vorsichtige Zugabe von Zinkstaub und Ammoniak bis zur Farblosigkeit, so lässt sich durch Aufarbeitung unter Luftausschluss das 4-Amino-hydrazobenzol (I) in farblosen Blättchen gewinnen und analysieren. Es ist allerdings äusserst empfindlich und zersetzt sich sogar im Hochvakuum in wenigen Stunden vollständig. Es lässt sich nicht ohne Veränderung acetylieren, hingegen konnte durch Reduktion von Amino-azobenzol in Pyridin mit Zinkstaub und wenig Eisessig bei anschliessender Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid eine beständige gleichfalls farblose Diacetylverbindung isoliert werden, deren Formel (II) durch die hydrierende Spaltung zu Anilin und Diacetyl-p-phenylendiamin bewiesen wurde.



Dasselbe Diacetylderivat liess sich auch durch Nachacetylieren des nach *G. Schultz*⁴⁾ bei der Reduktion von p-Acetamino-azobenzol mit Ammoniumsulfid entstehenden p-Acetamino-hydrazobenzols darstellen.

¹⁾ Für die chemische Reduktion von Azokörpern mit Zinn(II)-chlorid wurde dies schon von *H. Goldschmidt* und *A. Braanaas*, loc. cit., S. 212, angegeben.

²⁾ *Gattermann-Wieland*, Die Praxis des organischen Chemikers, 28. Aufl. (1941), S. 292.

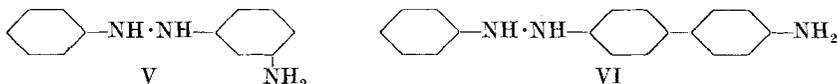
³⁾ Aus der qualitativen Farbstoffanalyse ist allerdings bekannt, dass gewisse Stilbenfarbstoffe bei der chemischen Reduktion bei küpenartigen Zwischenprodukten stehen bleiben können, die wahrscheinlich der Hydrazostufe entsprechen. Nach unsern Erfahrungen gilt dies indes nur für die hochmolekularen Farbstoffe der Stilbenreihe.

⁴⁾ *B. 17*, 463 (1884).

In gleicher Weise d. h. mit Zinkstaub und Ammoniak in Alkohol liess sich auch das rote 2-Amino-azobenzol zu 2-Amino-hydrazobenzol (III) reduzieren. Dieser in farblosen Prismen krystallisierende Körper ist bemerkenswerterweise etwas weniger empfindlich als die p-Verbindung und lässt sich im Vakuum einen Tag unverändert aufbewahren. Führt man die Reduktion des Amino-azokörpers in Pyridin mit Zinkstaub und wenig Eisessig durch, so gibt eine direkte anschliessende Acetylierung ein Mono-acetylderivat (IV, abweichend von der p-Reihe).



In der m-Reihe, d. h. beim 3-Amino-azobenzol liess sich die partielle Reduktion sogar mit Ammoniumsulfid durchführen, obwohl sie nach *G. Schultz* in der p-Reihe zur totalen Spaltung führt. Das 3-Amino-hydrazobenzol (V) wurde nicht absolut farblos erhalten, ist aber sogar an der Luft in trockenem Zustande ziemlich beständig und durch seinen verhältnismässig hohen und scharfen Smp. 107° charakterisiert. Diese Stabilität findet sich auch bei andern Hydrazokörpern der m-Reihe, über die später berichtet werden soll.



Da sich die Abkömmlinge der Diphenylreihe schon bei unsern Studien über Dis-hydrazokörper¹⁾ als wesentlich stabiler erwiesen, haben wir durch Reduktion von 4-Amino-diphenyl-4'-azobenzol mit Ammoniumsulfid auch das in silberglänzenden Plättchen krystallisierende 4-Amino-diphenyl-4'-hydrazobenzol (VII) dargestellt. Es färbt sich an der Luft erst in einigen Tagen bräunlich. In diesem Falle gelingt auch die direkte Acetylierung in Pyridin; sie führt zu einem Di-acetylderivat (VII).



Über die Schmelzpunkte der Amino-hydrazokörper sei bemerkt, dass sie in der o- und m-Reihe höher liegen als die Schmelzpunkte der entsprechenden Amino-azokörper. Die beiden von uns dargestellten p-Amino-hydrazokörper (I und VI) haben hingegen niedrigere Schmelzpunkte als die Amino-azoverbindungen. Vermutlich hängt dies mit Symmetrieeigenschaften zusammen.

Wesentlich beständiger sind gewisse Diamino-hydrazokörper. Das durch elektrolytische Reduktion dargestellte farblose 3,3'-

¹⁾ Helv. **26**, 814 (1943).

Diamino-hydrazobenzol¹⁾ ist so auffallend beständig (m-Reihe!), dass es präparativ nur durch Aufkochen mit Bleidioxid in Xylol zum 3,3'-Diamino-azobenzol dehydriert werden konnte. Diese auffallende Stabilität ist sicher nicht nur durch die Schwerlöslichkeit, sondern auch durch die Symmetrie bedingt.

Das 4,4'-Diamino-hydrazobenzol²⁾ ist auch als beständiges, jedoch gelbes und säurebeständiges Krystallpulver beschrieben; es ist im „Beilstein“ mit Fragezeichen versehen. Das 2,2'-Diamino-hydrazobenzol ist noch nicht bekannt.

Dem Kuratorium der Ciba-Stiftung und der J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

4-Amino-hydrazobenzol (I).

0,5 g reines p-Amino-azobenzol werden im Reagensglas in 3 cm³ heissem Alkohol gelöst. Unter kräftigem Rühren werden kleine Anteile Zinkstaub und konzentriertes wässriges Ammoniak (35-proz.) zugegeben. Durch zeitweises Einstellen in ein Wasserbad hält man die Temperatur auf 50—55°. Nach ungefähr 10 Minuten und nach Eintragen von 1,5—2 g Zinkstaub und 4—5 cm³ Ammoniak ist die Lösung farblos. Sie wird mit 5 cm³ Alkohol verdünnt, unter Rühren auf Zimmertemperatur abgekühlt und in Stickstoffatmosphäre durch rasches Absaugen vom Zinkschlamm befreit. Durch Versetzen mit 10 cm³ ausgekochtem Wasser von etwa 30° und halbstündiges Einstellen in Eiswasser erhält man die farblosen, zu Büscheln verwachsenen Blättchen des 4-Amino-hydrazobenzols, die unter Stickstoff abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden; Ausbeute 0,43 g. Zur Analyse wurde die Substanz kurz im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,029 mg Subst. gaben 8,023 mg CO₂ und 1,882 mg H₂O

3,011 mg Subst. gaben 0,555 cm³ N₂ (15°, 738 mm)

C ₁₂ H ₁₃ N ₃	Ber. C	72,32	H	6,58	N	21,10%
	Gef. „	72,24	„	6,95	„	21,21%

Beim Erhitzen färbt sich das 4-Amino-hydrazobenzol von etwa 50° an gelblich und gibt zwischen 81 und 84° eine braune Schmelze. Auch beim Aufbewahren an der Luft wird das reine farblose Präparat sofort gelblich und in kurzer Zeit braun. Nach wenigen Stunden ist es — auch im Vakuumexsikkator — zu einem braunen, schmierigen, nach Anilin riechenden Produkt zersetzt, aus dem sich 4-Amino-azobenzol isolieren lässt. Eine direkte Acetylierung gelingt nicht, da die Substanz durch Essigsäure-anhydrid sofort disproportioniert

¹⁾ P. Ruggli und M. Hinovker, Helv. 17, 407 (1934); vgl. dort auch die frühere Literatur.

²⁾ J. Lermontoff, B. 5, 231 (1872); S. M. Mistry und P. Ch. Guha, J. Indian Inst. Science [A] 15, 25 (1932), zitiert nach C. 1932, II, 1435.

wird; das Mono-acetylderivat ist auf anderm Wege erhalten worden¹⁾, das Di-acetylderivat wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

N, μ -Diacetyl-4-amino-azobenzol²⁾(II).

1,94 g 4-Amino-azobenzol (0,01 Mol) wurden in 10 cm³ Pyridin bei Zimmertemperatur gelöst und mit 2 g Zinkstaub versetzt. Nachdem die Luft durch Stickstoff verdrängt war, wurde unter starkem Rühren eine Mischung von 1,15 cm³ Eisessig und 5 cm³ Pyridin innert 5 Minuten zugetropft. Unter geringer Selbsterwärmung (auf 35^o) hellte sich die Lösung zu schwachem Gelb auf. Zum Abfangen der entstandenen Verbindung²⁾ setzte man nun 5 cm³ Essigsäureanhydrid hinzu, wodurch die Temperatur auf 50^o stieg. Nach insgesamt 15 Minuten wurde die gelbe Lösung vom Zinkschlamm abdekantiert und unter Stickstoff 24 Stunden stehen gelassen. Dabei schieden sich 0,14 g gelblichweisse Krystalle vom Smp. 296—306^o ab, die nach Absaugen und Umlösen aus viel Alkohol bei 303^o schmolzen und sich als Diacetyl-p-phenylen-diamin erwiesen.

Das Filtrat der Reaktionslösung wurde auf dem Wasserbad im Vakuum bis auf 3 cm³ eingedampft, der ölige Rückstand mit 25 cm³ Wasser versetzt und 20 Stunden stehen gelassen. Nach Abdekantieren des Wassers wurde der Rückstand mit 10 cm³ siedendem Alkohol versetzt, worauf beim Stehen 0,85 g Diacetyl-amino-hydrazobenzol vom Smp. 190—193^o krystallisierten. Aus dem Filtrat erhielt man nach Abdunsten und Behandeln mit wenig Methanol weitere 0,85 g derselben Substanz.

Das mit Äther gewaschene Produkt bildete nach zweimaligem Umlösen aus wenig siedendem Methanol farblose, zu grösseren Aggregaten zusammengewachsene Prismen. Diese haben infolge eines Gehaltes an Krystallmethanol einen niederen, unscharfen Schmelzpunkt (ab 120^o); durch Erwärmen auf dem Wasserbad gehen sie in die alkoholfreie pulvrige Diacetylverbindung vom Smp. 198—200^o (Zers.) über.

4,353 mg Subst. gaben 10,835 mg CO₂ und 2,488 mg H₂O

3,611 mg Subst. gaben 0,471 cm³ N₂ (18^o, 737 mm)

C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N ₃	Ber. C 67,81	H 6,05	N 14,84%
	Gef. „ 67,91	„ 6,39	„ 14,83%

Die Stellung der mittleren Acetylgruppe wurde durch hydrierende Spaltung mit *Raney*-Nickel in alkoholischer Lösung bewiesen; es entstand Anilin und Diacetyl-p-phenylen-diamin (Smp. 303—304^o und Zers.).

¹⁾ *G. Schultz*, B. **17**, 463 (1884).

²⁾ Ein Versuch, durch direktes Verdünnen mit Wasser das nicht acetylierte Amino-hydrazobenzol zu isolieren, ergab ein unreines, bereits weitgehend disproportioniertes Produkt.

2-Amino-hydrazobenzol (III).

Eine Lösung von 0,5 g 2-Amino-azobenzol¹⁾ in 10 cm³ Alkohol wird analog der p-Verbindung mit etwa 2,5 g Zinkstaub und 5—8 cm³ Ammoniak bei 50—55° reduziert, unter Stickstoff filtriert und das Filtrat mit 10 cm³ ausgekochtem Wasser von 50° versetzt. Beim Erkalten und Reiben bilden sich prismatische Krystalle, die abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen werden; Ausbeute 0,35 g. Zur Reinigung krystallisiert man aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig Zinkstaub und einem Tropfen Ammoniak um. Die kleinen verwachsenen farblosen Prismen des Amino-hydrazokörpers schmelzen bei 94—95° unter Zersetzung (von 70° an Gelbfärbung).

3,033 mg Subst. gaben	8,047 mg CO ₂ und	1,870 mg H ₂ O
1,787 mg Subst. gaben	0,332 cm ³ N ₂ (17°, 738 mm)	
C ₁₂ H ₁₃ N ₃	Ber. C 72,32	H 6,58 N 21,10%
	Gef. „ 72,36	„ 6,89 „ 21,23%

Die Substanz ist im Vakuum einen Tag lang haltbar, an der Luft tritt Verfärbung und Zersetzung ein, aber nicht so rasch wie bei der p-Verbindung (I).

2-Acetamino-hydrazobenzol (IV).

1,97 g 2-Amino-azobenzol werden in 20 cm³ kaltem Pyridin gelöst, mit 2 g Zinkstaub versetzt und unter starkem Rühren in Stickstoffatmosphäre innert 3 Minuten eine Mischung von 1,2 g cm³ Essigsäure und 5 cm³ Pyridin zugetropft. Wenn die Lösung farblos ist, werden in gleichem Tempo 5 cm³ Essigsäure-anhydrid zuge- tropft, wobei die Temperatur etwas steigt. Die dekantierte Lösung wird nach 24-stündigem Stehen im Vakuum bis auf 3 cm³ abdestilliert und der ölige Rückstand mit 20 cm³ Wasser versetzt. Am andern Tag wird dekantiert und der Rückstand in 10 cm³ siedendem Alkohol gelöst, worauf beim Stehen im Eisschrank 1,55 g farblose Krystalle erhalten werden. Nach zweimaligem Umlösen aus wenig Alkohol bildet dieses Mono-acetylderivat durchsichtige Prismen vom Smp. 167—168° unter Zersetzung.

3,022 mg Subst. gaben	7,732 mg CO ₂ und	1,848 mg H ₂ O
4,243 mg Subst. gaben	0,640 cm ³ N ₂ (16°, 735 mm)	
C ₁₄ H ₁₅ ON ₃	Ber. C 69,67	H 6,27 N 17,42%
	Gef. „ 69,78	„ 6,84 „ 17,23%

Die Krystalle färben sich an der Luft erst nach einigen Tagen schwach gelblich. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd, so scheiden sich beim Erkalten die langen, orangestichig-gelben Nadeln des 2-Acetamino-azobenzols aus (Smp. 125°).

¹⁾ Neueste Vorschrift: *P. Ruggli und J. Rohner, Helv. 25, 1537, 1538 (1942).*

3-Amino-hydrazobenzol (V).

1 g m-Amino-azobenzol wurde in 25 cm³ Alkohol suspendiert, innert 10 Minuten mit Ammoniakgas gesättigt und anschliessend Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 15 Minuten wurde auf 50° erwärmt, wobei Lösung eintrat; dann wurde ohne weiteres Erwärmen noch 30 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die orangefarbene Lösung wurde von wenig ausgeschiedenem Schwefel abfiltriert und das Filtrat mit 25 cm³ Wasser versetzt. Nach einstündigem Stehen im Eisschrank wurde die citronengelbe Fällung abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet; Ausbeute 0,93 g. Zur Reinigung wurden 0,5 g Rohprodukt (Smp. 97–105°) in 5 cm³ Benzol von 30° gelöst und mit 3 cm³ Petroläther versetzt, wobei sich ölige Verunreinigungen abschieden, die durch Filtration entfernt wurden. Beim Stehen des Filtrats im Tiefkühlschrank (–16°) schied sich der Amino-hydrazokörper in schwach gelblichen, zu Büschelchen verwachsener Nadelchen vom Smp. 107° ab.

2,955 mg Subst. gaben 7,861 mg CO₂ und 1,819 mg H₂O

3,020 mg Subst. gaben 0,554 cm³ N₂ (16°, 740 mm)

C ₁₂ H ₁₃ N ₃	Ber. C	72,32	H	6,58	N	21,10%
	Gef. „	72,55	„	6,88	„	21,10%

Die Substanz ist an der Luft in trockenem Zustand ziemlich beständig. Im Verlaufe von 24 Stunden ist nur eine schwache Gelbfärbung zu bemerken. Nach 4 Tagen war der Schmelzpunkt nur um 1° gesunken.

4-Amino-diphenyl-4'-hydrazobenzol (VI).

2 g fein gepulvertes 4-Amino-diphenyl-4'-azobenzol¹⁾ wurden in 100 cm³ Alkohol suspendiert und bei 40° mit Ammoniakgas, dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt (30 Minuten). Die orangestichig-gelbe Lösung wurde durch Filtrieren von etwas ausgeschiedenem Schwefel befreit und dann mit 150 cm³ Wasser von 70° versetzt. Der Amino-hydrazokörper fiel in Form farbloser Plättchen aus. Die Krystallisation wurde durch Einstellen in Eiswasser vervollständigt, in Kohlendioxyd-Atmosphäre abgesaugt und auf Ton im Vakuumexsikkator getrocknet. Rohausbeute 1,82 g vom Smp. 125–130°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Waschen mit Äther erhielten wir silberglänzende Plättchen vom Smp. 139–141° (braune Schmelze, Disproportionierung). Die Krystalle färben sich schon von etwa 100° an schwach gelblich. Der reine Amino-hydrazo-körper ist an der Luft ziemlich beständig und färbt sich erst in einigen Tagen bräunlich.

3,546 mg Subst. gaben 10,192 mg CO₂ und 2,052 mg H₂O

3,801 mg Subst. gaben 0,508 cm³ N₂ (18,5°, 743 mm)

C ₁₈ H ₁₇ N ₃	Ber. C	78,50	H	6,23	N	15,27%
	Gef. „	78,39	„	6,47	„	15,15%

¹⁾ P. Ruggli und K. Hölzle, Helv. 26, 826 (1943).

Nach 50 Tagen war der Smp. auf 133—137° gesunken (bei 127° feucht).

Di-acetylderivat (VII). 0,7 g Amino-hydrazokörper wurden in 2 cm³ Pyridin gelöst und mit 2 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt, wobei die Temperatur auf 40° stieg. Nach 20-stündigem Stehen wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Äther gewaschen (0,35 g) und aus wenig siedendem Anisol umkrystallisiert. Man erhielt farblose, verwachsene, prismatische Krystalle vom Smp. 232—233°. Aus der Mutterlauge der Acetylierungslösung wurden weitere 0,2 g derselben Substanz isoliert.

3,553 mg Subst. gaben 9,592 mg CO₂ und 2,009 mg H₂O
 4,459 mg Subst. gaben 0,458 cm³ N₂ (10°, 737 mm)
 C₂₂H₂₁O₂N₃ Ber. C 73,50 H 5,89 N 11,70%
 Gef. „ 73,63 „ 6,33 „ 11,69%

Die katalytische Hydrierung ergab Anilin und Diacetyl-benzidin. Neben der Aminogruppe ist also die Hydrazogruppe in Nachbarschaft zum Diphenylrest mono-acetyliert worden.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

124. Zur Konstitution des Cafestols.

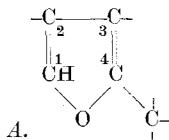
(5. Mitteilung¹⁾)

von A. Wettstein, F. Hunziker und K. Miescher.

(14. V. 43.)

VIII. Die Verknüpfung des Furanringes mit dem Rest der Molekel.

Nachdem kürzlich¹⁾ der Nachweis eines Furanringes im Cafestol erbracht wurde, stellt sich jetzt weiter die Frage, wie dieser Ring substituiert und in die Gesamtmolekel eingebaut ist. Bereits aus den bisherigen Befunden, Bildung der verschiedenen Lactone (XX, XXI, XXIII) und des primären Alkohols XVI einerseits, der sekundären Alkohole XII und XV andererseits²⁾³⁾, ging hervor, dass eines der α -Kohlenstoffatome durch Wasserstoff, das andere durch einen Kohlenstoffrest substituiert ist (s. Teilformel A).



¹⁾ 4. Mitteilung siehe A. Wettstein und K. Miescher, *Helv.* **26**, 788 (1943). Die römischen Ziffern der Formeln in der vorliegenden Publikationsreihe beziehen sich auf die fortlaufende Numerierung der Umwandlungs- und Abbauprodukte des Cafestols.

²⁾ A. Wettstein, H. Fritzsche, F. Hunziker und K. Miescher, *Helv.* **24**, 332 E (1941).

³⁾ A. Wettstein und K. Miescher, *Helv.* **25**, 718 (1942).