

國藥中黃酮類**的研究(VI)*

桑寄生化学成分的研究(第二報)***廣寄生中 槲皮素及其配糖体的分离†

曾 广 方 陈 仲 良

(中国科学院植物研究所、上海)

国产桑寄生品种甚多，而常作藥用的有北寄生、杜寄生、广寄生三种，前二种系同科同屬，后一种是同科异屬，作者已报告了北寄生成分的研究^[1]，本报則从后者广寄生分离出有强烈利尿作用的結晶成分，特报告于后。

按广寄生产于我国粵桂諸省，本实验所用材料由本院华南植物研究所供給，并經鑒定其学名为 *Loranthus paraciticus* L. (Merr.) 是为桑寄生屬 *Loranthus* L. 与槲寄生屬 *Viscum* L. 不同即与北寄生为同科不同屬的植物，由于作者曾在北寄生的乙醚浸出液中分离得二种三萜类化合物 (Triterpenoid)，經鑒定为土当归酸 (Oleanolic acid) 及 β -香树酯醇 (β -Amyrin)，因此在本工作开始时，亦曾預期在广寄生中，能通过同样的方法得到同样的三萜类化合物，但是我們并沒有得到像北寄生中相同的成分，实际所得为淡黃色針狀从集結晶 m.p. 196—202°，与土当归酸 m.p. 305° 完全不同，經甲醇划分結晶，可得下列二种結晶。

(→) 淡黃色針狀从集結晶，m.p. 204—208° 經甲醇重結晶，熔点升高至214—215°，260° 左右炭化分解，此結晶能溶于甲醇、乙醇及丙酮，对乙醚及水溶解度均不大，初步定性試驗，其乙醇溶液对 $FeCl_3$ 乙醇溶液呈深暗綠色，对乙醇溶 $Pb(OAc)_2$ 得橙黃色沉淀，以镁粉加盐酸还原得深暗紅色，此結晶对 Na_2CO_3 及 $NaOH$ 溶液均極易溶解而得黃色溶液，此結晶于酸性溶液中極易水解，以 5% HCl 煮沸水解后得一苷元，为金黃色針狀結晶，300° 色微变深，312—314° 炭化分解，水解后母液对 Molisch 氏試驗斐林試剂均得極明显的陽性，証明水解母液中有还原糖存在，根据上述試驗証明此結晶系黃酮苷

* (V)報，藥學學報 1957, 5, 47—57。

** 过去把 Flavone 譯作黃酮，現拟譯為黃酮與其余同系的化合物拟譯出如次：(1) Flavonoids 黃酮体或黃酮类，(2) Flavone 黃酮，(3) Flavanone 双氢黃酮，(4) Flavonol 黃酮醇，(5) Isoflavone 异黃酮，是否可行請多提意見。

*** 本文曾于 1956 年 10 月于本所与有机化学研究所学术委员成立大会上报告。

† 1957 年 7 月 2 日收到。

类 Flavone glycoside, 暫名广寄生苷。

(二) 金黃色針狀結晶, 于 $305-308^{\circ}$ 分解, 以甲醇及水重結晶, 分解點升高為 $311-312^{\circ}$, 此結晶極易溶于丙酮, 易溶于甲醇, 乙醇、乙酸乙酯, 微溶于醚, 不溶于水, 对 FeCl_3 液呈棕褐色, 对 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 得橙黃色沉淀, 鎂粉加鹽酸還原呈深暗紅色, 溶于 Na_2CO_3 或 NaOH 液中呈黃色。

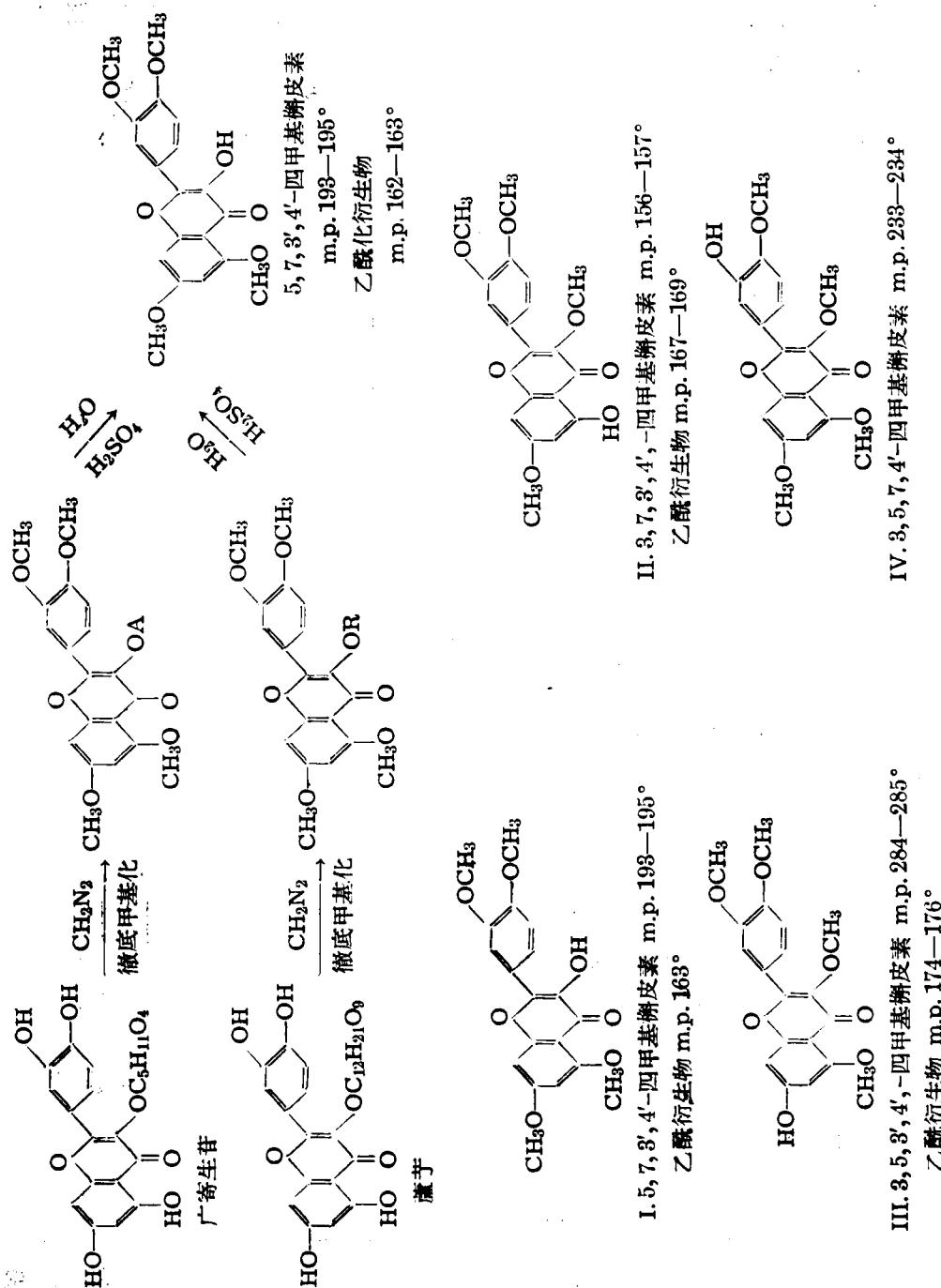
結晶(二)經元素分析, 其結果和五個羥基的黃酮體相近且其一切化學、物理性質均和 $3,5,7,3',4'$; 五羥基黃酮體即槲皮素 (Quercetin) 相似, 常法制得其四甲基衍生物, 熔點 $156-158^{\circ}$ 和文獻記載 $3,7,3',4'-$ 四甲基槲皮素一致, 常溫乙酰化, 所得乙酰化物 m.p. $195-196^{\circ}$ 和五乙酰槲皮素相同, 元素分析亦一致。將此乙酰化物水解后可以收回原物。為了進一步証明此結晶是槲皮素, 我們并从蘆荳 m.p. $185-188^{\circ}$ 水解所得的槲皮素 m.p. $310-312^{\circ}$ (分解), 和結晶(二)測定混合熔點不下降, 二者的乙酰化衍生物熔點亦相同, 且混熔點亦不下降, 更將蘆荳的苷元和結晶(二)作紙上層析, R_f 值均为 0.77 和文獻記載的相同, 証明結晶(二)為槲皮素無誤。

結晶(一)水解。得一金黃色針狀的苷元, m.p. $310-312^{\circ}$ 分解其物理性質化學性質和上述結晶(二)完全一致, 混合熔點亦不下降, R_f 值相同, 乙酰化、甲基化衍生物熔點亦一致, 且對應的混熔點亦不下降, 而証明廣寄生苷的苷元實即槲皮素。

我們又測得廣寄生苷的紫外區吸收光譜曲線; 在 $256.5\text{m}\mu$ 及 $357\text{m}\mu$ 有強吸收高峰。

廣寄生苷的水解母液處理后得一無色結晶 m.p. $150-153^{\circ}$ 經水及乙醇重結晶, 為潔白的斜方結晶 m.p. $157-159^{\circ}$ 此結晶對莫氏試驗; 斐林氏溶液均為極明顯的陽性, 且對 Bial's 反應 ($\text{Orcinol} + \text{HCl}$) 及藤黃酚 ($\text{Phloroglucinol} + \text{HCl}$) 均為陽性, 知非普通的六炭醣而是一五炭醣, 經紙上層析, $R_f = 0.22$ 和標準的 d-木質醣 (d-Xylose) 及 l-阿拉伯胶醣 (l-Arabinose) 作比較, 完全和 l-阿拉伯胶醣一致, 與 l-阿拉伯胶醣的混合熔點亦不下降, 制得其苯豚衍生物, 為金黃色針狀結晶, m.p. $162-164^{\circ}$ 和標準 l-阿拉伯胶醣豚相同, 且混熔點亦不下降, 証明此醣系 l-阿拉伯胶醣無誤。

為了証明醣的位置, 我們將廣寄生苷以理論量 25 倍的重氮甲烷徹底甲基化, 即得廣寄生苷的甲基衍生物, 為微黃色針狀結晶, m.p. $223-226^{\circ}$, 再將此結晶水解得一槲皮素四甲基衍生物 m.p. $193-195^{\circ}$ 其乙酰化衍生物 m.p. $162-163^{\circ}$ 和各種槲皮素的四甲基衍生物作比較, 与 I 式相同, 為了進一步証明起見, 我們另用蘆荳即槲皮素 3-蘆荳糖苷 (Quercetin-3-rutinoside), 用同樣的方法制得(I), 熔點 $192-194^{\circ}$ 和從廣寄生苷所得的四甲基槲皮素熔點相同, 且混熔點亦不下降, 証明了從廣寄生苷與蘆荳所得到的最後水解產物是與(I)完全符合, 而與(II)(III)(IV)在熔點上有 $40-100^{\circ}$ 的很大差別。同時測定二者的紫外光吸收光譜, 在 $251\text{m}\mu$ 及 $361.5\text{m}\mu$ 均有強吸收峰, 且二者的



吸收曲綫形态亦一致，証明系同一物，即証明广寄生苷中醋的位置是和蘆荳相同的，即在3位。

关于广寄生苷中所連的阿拉伯胶醋的分子个数，则根据元素分析及分子量測定，其結果和一个醋完全一致，而和其他双醋相差極大，故証明广寄生苷系3位和一个阿拉伯胶醋结合成的苷。

按前人于柔寄生科植物中分离得黃酮类化合物、除作者于北寄生中分离得二种外，则仅 Wester^[2]于欧洲产的 *Loranthus pentandrus*、*L. globus* 及 *L. atropurpureus* 中均可分离得一种，經証明为 Quercitrin，即槲皮素的3-鼠李糖苷，m.p. 250—252° 和我們分离得的，熔点相差三十多度，且醋部分也截然不同，而槲皮素的苷于植物中存在極广，和五炭醋结合成的仅有两种即 Reynoutrin 及 Avicularin 和广寄生苷比較如下表：

經对照結果，則 Avicularin 与本品極为相似，且吸收光譜的吸收峰亦較一致，(广寄生苷 256.5mμ 及 357mμ; Avicularin 为 255mμ, 357.5 mμ)^[5]，故証明广寄生苷和 Avicularin 系同一物。

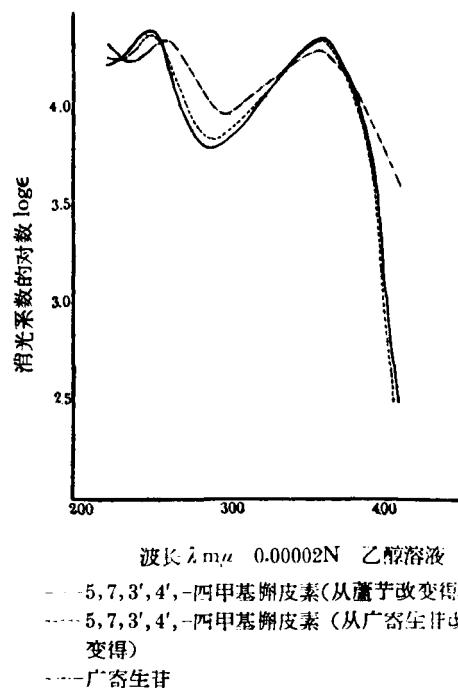


圖 1 广寄生苷及 5,7,3',4'-四甲基
槲皮素吸收光譜圖

原 植 物	化 合 物 名 称	化 学 式	熔 点	旋 光 度	糖	糖 的 位 置	文 献
虎杖 <i>Polygonum reynoutria</i> Makino	Reynoutrin	C ₂₀ H ₁₆ O ₁₁	203—204°C	(α) _D ¹⁸ = -175 (alc)	d-木質醋	3	Nakaoki ^[3] Morita
萹蓄 <i>Polygonum aviculare</i> L.	Avicularin	C ₂₀ H ₁₆ O ₁₁	216—217°C	—	l-阿拉伯 胶 醣	3	T. Ohta ^[4]
广寄生 <i>Loranthus paraciticus</i> L. (Merr.)	广寄生苷	C ₂₀ H ₁₆ O ₁₁	214—215°C	(α) _D ¹⁸ = -157 C = 1.1, alc)	l-阿拉伯 胶 醣	3	本 文

按槲皮素和五炭醋结合成的苷，于植物中發現的并不多，即以虎杖、萹蓄均为蓼科植物 (Polygonaceae) 而在柔寄生科 (Loranthaceae) 植物中則系首次發現，这也是一个有兴趣的事实。

至于分离方法，用乙醚提出，經酸鹼处理，方法并不理想，并且較易导致广寄生苷的水解，作者曾試过多种方法，而以乙醇热浸法較为适用 (詳見實驗部分)，而且不須經酸鹼处理，所得广寄生苷，約為原生藥的 0.4%。

关于广寄生苷的藥理作用，已由河北医学院藥理教研組作了初步工作，关于降低血

压方面，以犬麻醉靜脈注射，效果并不明显，但發現有强烈利尿作用，藥理部份的詳細報告，當有另文發表。

實驗部分

I. 广寄生苷分离原法

將华南植物研究所寄來的广寄生，取叶磨成細粉，以1公斤用乙醚冷時振搖浸出四次($2l + 1.5l \times 3$)，每次振3—4小時，得深綠色且有極強的紫紅色螢光的浸液，合併浸出液，濃縮至約 $1l$ ，然後用10% NaHCO_3 水溶液(500ml + 300ml + 200ml)振搖三次，得棕黃色 NaHCO_3 振出液，將此液加濃 HCl 中和至微酸性，即有黃綠色顆粒狀物析出，濾集，以甲醇劃分結晶，第一次析出黃綠色針狀從集結晶0.4克m.p. 206—208°。經甲醇重結晶後，熔點升高至214—215°，即為广寄生苷。甲醇母液再經濃縮放置又析出黃色針狀結晶0.15克m.p. 280°開始變色，305—308°分解，經乙醇及水1:1重結晶則在310—312°分解，此即為广寄生苷的苷元槲皮素。

II. 广寄生苷分离改更法：

由於用上法所得广寄生苷量不多，我們再將乙醚浸過的藥液以乙醇浸出，發現浸出液有明顯的黃酮體反應（鎂粉加鹽酸呈深暗紅色），又因分得的广寄生苷結晶，對乙醚的溶解度不大，而極易溶於乙醇中，而改用乙醇熱浸法，而得乙醇浸出物加乙醚研磨，先除去葉綠素等醚溶雜質，從乙醚不溶部份分離广寄生苷，能得到極佳的結果，其後又精簡醚研磨一步，結果亦很滿意，茲簡述如下：

取广寄生藥粉一公斤，用乙醇迴流熱浸五次($2l + 1.5l \times 4$)，每次3—4小時，合併濾液，減壓濃縮至糖漿狀，傾入蒸發皿中，蒸發成黑色半固体，加水300毫升研磨，濾除不溶物，加水100ml洗滌二次，合併洗濾液，以乙醚振出，每次用乙醚300—400ml，由於广寄生苷對乙醚溶解度不大，故須振搖10—15次之多，乙醚振出液濃縮至小體積，即有黃色顆粒狀物析出，濾集得广寄生苷粗品約4克，用甲醇重結晶，得淡黃色針狀從集結晶(I)，mp. 214—215°繼續熱至260°左右炭化分解，經劃分結晶，最後可分得0.2克黃色針狀結晶(II)熔點310—312°分解。

結晶(I)即广寄生苷能溶於甲醇、乙醇及丙酮，難溶於水、乙醚及其他非極性溶劑，對三氯化鐵呈深暗綠色，醋酸鉛得橙黃色沉淀，對Mg粉+鹽酸還原呈深暗紅色，易溶於氫氧化鈉與碳酸鈉而得黃色溶液， $[\alpha]_D^{16} = -157$ ($c=1.1$ ，溶劑乙醇)。

元素分析	样品 3.418 mg	CO_2 6.687 mg	H_2O 1.448 mg
實 驗 值	C=53.39%	H=4.74%	
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 理論值	C=53.10%	H=4.43%	

分子量測定 Rast 法

	I	II
重升华樟脑重	0.2175 克	0.1764 克
析体重	0.0141 克	0.0138 克
重升华樟脑熔点	169.5 °C	169.5 °C
混合物熔点	163.5 °C	162 °C
实测分子量	442.4	419.7
以上分子量实測平均值	431	
C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁ ·H ₂ O 理論值	452	

結晶(II)即槲皮素極易溶于丙酮，易溶于甲醇、乙醇、乙酸乙酯，微溶于醚，不溶于水，对 FeCl₃ 呈棕褐色，对醋酸鉛得橙黃色沉淀，鎂粉加盐酸还原呈暗紅色，溶于碳酸鈉或氫氧化鈉液中呈黃色。

R_f 值为 0.77, 丁醇:乙酸:水 = 4:1:5 作溶剂，于 33—34 °八小時以 Tollen's 試劑显色得黑色斑，以醋酸鉛显色得黃棕色斑。

元素分析值：样品 2.767 mg	CO ₂ 0.877 mg	H ₂ O 6.045 mg
实 驗 值	C=59.58%	H=3.55%
C ₁₅ H ₁₀ O ₇ 理論值	C=59.60%	H=3.31%

III. 槲皮素衍生物的制备

1. 乙酰化

槲皮素 0.2 克加乙酐 10ml, 滴加濃硫酸 1 滴, 密塞振搖放置 24 小時結晶即漸溶成黃棕色溶液, 倾入 40 ml 冷蒸餾水中, 得白色微粒的結晶, 吸濾, 以蒸餾水洗去醋酸, 干燥后得粗品 0.25 克, 以乙醇重結晶得無色針狀結晶 m.p. 195—196 ° 对三氯化鐵不呈色。

元素分析：样品 3.694 毫克	CO ₂ =7.924 毫克	H ₂ O=1.260 毫克
实 驗 值	C=58.54%	H=3.82%
C ₂₅ H ₂₀ O ₁₂ 理論值	C=58.60%	H=3.93%

2. 乙酰化物的脫乙酰基

上得乙酰化衍生物 0.3 克加 KOH 0.5% 乙醇溶液 20ml 于水浴上迴流 25 分鐘，得暗紅色混浊液，以 5% 硫酸(乙醇溶)中和至微酸性，過濾，濾液濃縮至 10 ml 左右加等量熱水，放冷即析出污黃色針狀結晶，濾集得 0.2 克，再重結晶一次，熔點 307—309 °(分解)和槲皮素混合分解點不下降，各種定性試驗亦一致。

3. 甲基化

槲皮素 0.1 克溶于 5ml 丙酮中，用重氮甲烷液(系由 2 克亞硝基甲基脲素發生，按理論量計算，相當于槲皮素中四個羥基甲基化所須重氮甲烷的 2.5 倍量)加入，溶液即變棕紅色，且發生小氣泡，經放置一昼夜后，濃縮至小體積，放置即析出淡黃色針狀結晶，

約 0.1 克，对 FeCl_3 呈棕褐色，熔点 156—158° 和 3,7,3',4'-四羟基槲皮素一致。

IV. 广寄生苷的水解及苷元的証明

1. 广寄生苷的水解

广寄生苷 1 克研成細粉，加甲醇 20ml 微温使溶，再加 5% H_2SO_4 50ml 置石棉板上直火加热約五分鐘，混合液即由澄清轉而渾浊，旋即析出黃色針狀結晶，繼續加热數分鐘，水解即告完全，全部过程仅須十分鐘，滤集析出之結晶，干燥得金黃色針狀結晶 0.8 克即为苷元槲皮素，此粗品以乙醇 40ml 加热使溶，加入等体积的热蒸餾水，放冷即析出金黃色針狀結晶 m.p. 312—314° 分解 $R_f = 0.77$ (方法同槲皮素)。

元素分析 样品 3.906 mg	CO_2 8.560 mg	H_2O 1.194 mg
实 驗 值	C=59.36%	H=3.57%
$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ 理論值	C=59.60%	H=3.31%

2. 苷元衍生物的制备

方法同槲皮素，其乙酰化物为無色針狀結晶 m.p. 195—196°。

元素分析：样品 4.002 毫克	CO_2 8.577 毫克	H_2O 1.334 毫克
实 驗 值	C=58.49%	H=3.73%
$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 理論值	C=58.60%	H=3.93%

3. 甲基化

方法同槲皮素，得淡黃色針狀結晶 m.p. 157—158°。

V. 糖的証明

1. 糖的分离

前述滤去苷元的滤液，加入过量的 BaCO_3 細粉，至無 CO_2 气泡發生，滤除沉淀，并以少許水洗滌，洗滤液合併減压濃縮至糖漿狀，放置二日，即有無色透明斜方結晶析出（因为有粘性不容易滤过，可加少許乙醇混匀），滤过，并以極少量乙醇洗滌，得糖 0.2 克，用水加乙醇重結晶 m.p. 157—160° 和标准阿拉伯胶糖混熔点不下降。

R_f 值測定，以丁醇：乙醇：水 = 5:1:4 作移动相，于室温 28—29° 15 小时，以苯二甲酸苯胺 (Aniline phthalate) 显色得磚紅色斑，同时以标准 d-木質醣及标准 l-阿拉伯胶醣于同一張滤紙上作对照結果如下：

实 驹 次 数	1	2
标准 d-木質醣 (d-Xylose)	0.255	0.250
标准 l-阿拉伯胶醣 l-Arabinose	0.210	0.210
广寄生苷水解得醣	0.215	0.210

此結果証明广寄生苷水解得 l-阿拉伯胶醣而非 d-木質醣。

廣寄生醣和標準 d-木質醣和標準 l-阿拉伯胶醣混熔點測定：證明廣寄生苷水解得醣為 l-阿拉伯胶醣

樣 品	熔 点
1. 標準 d-木質醣	150—152°C
2. 標準 l-阿拉伯胶醣	156—158°C
3. 廣寄生苷水解得醣	157—159°C
4. 2.+3. 混熔點	不降低
5. 1.+2. 混熔點	128—135°C (熔點降低且熔點距離增長)

2. 苯豚的制备

取廣寄生苷水解得的醣 0.1 克，加盐酸苯肼 0.2 克，NaOAc 0.3 克加水 10ml，于沸水浴上加热 20 分鐘，得黃色混浊液，放冷，析出黃色微針狀結晶，濾集，以乙醇及甲苯重結晶得金黃色針狀結晶 m.p. 162—164° 和標準 l-阿拉伯醣的苯豚混熔點不下降。

元素分析：样品 2.421 mg	CO ₂ 5.489 mg	H ₂ O 1.334 mg
實 驗 值	C=61.86%	H=6.17%
C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₃ 理論值	C=62.19%	H=6.14%
氮含量測定：样品 3.455 mg	N ₂ 容积 0.480 ml	溫度 20°C
大气压 768m.m.		
N 含量實驗值	N=16.70%	
C ₁₇ H ₂₀ O ₄ N ₃ 理論值	N=17.07%	

VI. 醣位置的決定

1. 廣寄生苷的徹底甲基化及其甲基化物的水解

廣寄生苷 0.4 克溶于 20ml 甲醇中，用 20 倍量重氮甲烷（按四个甲基甲基化用量計算，系由 13 克亞硝基甲基脲素發生）的乙醚溶液，即見溶液變紅發泡，放置約 50 小時，即得對 FeCl₃ 不呈色的反應液，蒸去溶劑，即析出自白色小圓球狀的針狀從集結晶，濾集，以甲醇重結晶，得無色針狀結晶（微帶淡黃色）約 0.2 克 m.p. 223—226° (260° 开始分解)。

取上述結晶 0.1 克以 5ml 乙醇加入，再加 5% H₂SO₄ 20ml 直火加热 10 分鐘，漸即成黃色溶液，并析出淡黃色針狀結晶，濾集，以乙醇重結晶得淡黃色針狀結晶 m.p. 194—195°，對 FeCl₃ 呈棕褐色。

元素分析：样品 2.491 mg	CO ₂ 5.791 mg	H ₂ O 1.156 mg
實 驗 值	C=63.44%	H=5.19%
C ₁₉ H ₁₈ O ₇ 理論值	C=63.68%	H=5.03%
甲氧基含量測定：(1) 样品 4.826mg Na ₂ S ₂ O ₃ 液 30.23ml(0.01068N) — OCH ₃ =34.60%		
(2) 样品 2.990mg Na ₂ S ₂ O ₃ 液 18.68ml(0.01068N) — OCH ₃ =34.50%		
C ₁₉ H ₁₈ O ₇ (OCH ₃) ₄ 理論值	— OCH ₃ =34.60%	

2. 乙酰化

上述 5, 7, 3', 4', -四甲基槲皮素 0.05 克, 加乙酐 2ml, 及濃 H₂SO₄ 一滴, 样品即漸溶解而呈紅色, 放置 24 小时, 倾入 40ml 蒸馏水中, 即析出白色結晶, 以甲醇重結晶得無色針狀結晶 m.p. 162—164° 和文献記載的 5, 7, 3', 4', -四甲基槲皮素的乙酰衍生物一致。

志謝 本文所用广寄生材料由本院华南植物研究所鑑定与供給, 本文分析数据由本所分析室王攻馨、潘惠珍、吳京香、張仁斌、黃豎珠諸同志担任, 吸收光譜由本院生理生化研究所鄒承魯先生及季鐘煜同志協助, 特此致謝。

参考文獻

- [1] 曾廣方、李世鵠, 藥學學報, 1957, 5, 169 頁。
- [2] Wester, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas*, 1921, 40, 707.
- [3] Nakaoki, Morita, *J. Pharm. Soc. (Japan)*, 1956, 76, 323.
- [4] Ohta, J., *Z. Physiol. Chem.*, 1940, 263, 221.
- [5] Horhammer, L., Hansel, R., Kriesmair G. und Endres W., *Arch. Pharm.*, 1955, 288, 419.

STUDIES ON THE FLAVONOIDS IN CHINESE DRUG (VI) CHINESE MISTLETOE (II) THE ISOLATION OF FLAVONE- ARABINOSIDE FROM KWANG-CHI-SHENG (*LORANTHUS PARACITICUS* L.)

TSENG KWONG-FONG (K. F. TSENG) AND CHENG CHUNG-LIANG

(Institute of Materia Medica, Academia Sinica, Shanghai, China)

Abstract

It has been reported in the previous paper the composition of Chinese mistletoe "Pei-Chi-Sheng" (*Viscum album* L. var. *coloratum* Kom.).^[1] The chemical constituents in South China mistletoe "Kwang-Chi-Sheng" [*Loranthus paraciticus* L. (Merr.)] has been investigated in the present work. Two kinds of crystalline substances have been isolated: one kind of pale yellow needles, m.p. 214-215°C, C₂₀H₁₈O₁₁, yield 0.4%; and the other golden yellow needles, m.p. 310-312°C, C₁₅H₁₀O₇, yield 0.02%. The former was identified as quercetin-3-arabinoside, which has the same chemical structural formula as "Avicularin" (From *polygonum aviculare* L.).^[2] It is, however, the first time to discover the compound in *Loranthus* L. The arabinoside is a powerful diuretic. The second compound was quercetin which was identified by its acetylated and exhaustive-methylated products.

Reference

- [1] Tseng, K. F., Li, S. C., *Acta Pharmaceutica Sinica*, Vol. 5, 3, 1957.
- [2] Ohta, T., *Z. Physiol. Chem.*, 263, 221, 1940.

