

Über das Nitril der Gluconsäure und Über Chlorderivate des Artemisins

Von der
Technischen Hochschule
der Freien Stadt Danzig

zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Odo Wollenberg
aus Polnisch Brzozie, Pommerellen

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl
Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm

Tag der Promotion: 12. Juli 1932

1 9 3 3

V E R L A G C H E M I E, G. m. b. H., B E R L I N

Über das Nitril der Gluconsäure und Über Chlorderivate des Artemisins

Von der
T e c h n i s c h e n H o c h s c h u l e
d e r F r e i e n S t a d t D a n z i g

zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Odo Wollenberg
aus Polnisch Brzozie, Pommerellen

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl
Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm

Tag der Promotion: 12. Juli 1932

1 9 3 3

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

II 38811

Herrn Eberhard Modrow
in Dankbarkeit gewidmet



*Sonderdruck aus „Liebigs Annalen“
Band 500, Heft 3*

DRUCK VON METZGER & WITTIG IN LEIPZIG

205

B-ka GPG

Z/G-129/57

Über das Nitril der Gluconsäure

Während für die Bildung von Carbonylderivaten des Phenylhydrazins und Semicarbazids vielfach die Acetate in Verwendung sind, geht man für die Oximbildung im allgemeinen vom salzsauren Hydroxylamin aus, sei es unter Zugabe von Natriumacetat, sei es nach Überführung in alkoholische Hydroxylaminlösung.

Man findet in der Literatur die Angabe, daß das essigsaure Hydroxylamin einen gut krystallisierenden nicht hygroskopischen, ziemlich leicht flüchtigen Körper darstellt, der allerdings schon bei 90° unter Wasserabspaltung in Hydroxamsäure übergeht. Es ist zuerst von Lossen¹⁾ aus dem Sulfat mit Bariumacetat, von Jones und Oesper²⁾ aus freiem Hydroxylamin und Essigsäure erhalten worden.

Auf Grund der vorstehenden Angaben ließ sich, nach mannigfachen Versuchen und Abänderungen der Apparatur, eine bequeme Methode zur Gewinnung von Hydroxylaminacetat ausarbeiten, mit Hilfe des in der Figur abgebildeten Apparates, in dem ein Gemenge von salzsaurem Hydroxylamin und etwas wasserhaltigem Natriumacetat erst vom Wasser befreit und dann der Sublimation i. V. unterworfen wird. Es wurden so unmittelbar bis 92 Proc. d. Th. an reinem Hydroxylaminacetat auf verwendetes Chlorid erhalten.

Die Ausarbeitung der Gewinnung von Hydroxylaminacetat sollte in erster Reihe der Untersuchung über Oxime der Zuckerarten dienen, die mittels dieses Reagens ohne weiteres in Eisessiglösung hergestellt werden konnten. Der Grund für diese Abänderung der Oximdarstellung lag in der Beobachtung, daß die Eisessiglösungen der Oxime der Zuckerarten mit Essigsäureanhydrid so reagierten, daß aus der Oximgruppe Wasser abgespalten wurde, ohne daß im wesentlichen die Hydroxylgruppen des Kohlehydratrestes

¹⁾ A. (Suppl.) 6, 231 (1868).

²⁾ Am. 42, 518 (1909); C. 1910, I, 610.

acetyliert wurden, wenn die Zugabe von Essigsäureanhydrid in genügend niedrigen Grenzen blieb.

Es entstanden so also unmittelbar die sonst nicht ohne weiteres zugänglichen Nitrile der den Zuckern entsprechenden Monocarbonsäuren, während bei Blausäureanlagerung an die nächst niedrigen Zucker ja meist nur Umwandlungsprodukte dieser Nitrile, nämlich die zugehörigen Säureamide oder Säuren erhältlich sind.

Die vorbezeichneten Nitrile sind gekennzeichnet durch außerordentlich leichte Abspaltung der Blausäure, die sich schon in der Kälte durch Zugabe von Sodalösung und Eisensalz und nachfolgende Ansäuerung mit Salzsäure nachweisen läßt. Die acetylierten Nitrile zeigen diese Reaktion nicht, sondern spalten erst in der Wärme, oder mit überschüssigem freiem Alkali behandelt, Blausäure ab.

Durch diese kennzeichnende Reaktion ließ sich der beschriebene Vorgang bei allen untersuchten Zuckern nachweisen, aber die unmittelbare Reindarstellung des Nitrils ist bisher nur in einem Falle beim Nitril der Gluconsäure gelungen, bei dem die Lösungs- und Krystallisationsverhältnisse besonders günstig liegen. Dasselbe Nitril hatte G. Zemplén¹⁾ durch partielle Verseifung des von A. Wohl²⁾ zuerst erhaltenen Pentaacetylnitrils dargestellt.

Darstellung von Hydroxylaminacetat.

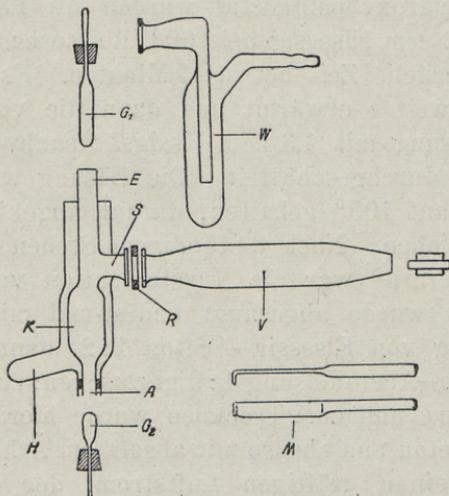
Die Vorrichtung besteht aus einem Kolben *K* mit Einfüllstutzen *E* und Abführungsstutzen *A*. Zur Vermeidung unerwünschter Sublimation nach oben und unten reichen durch die Gummistopfen hindurch Glas-hohlkörper *G*₁ und *G*₂ in die Stutzen hinein und erfüllen den nicht erhitzten Teil des Kolbens. Das Sublimationsrohr *S* trägt einen ebenen Flansch, an den sich, mit einer Gummischeibe gedichtet, der Flansch der Vorlage anschließt, wobei das Vakuum den dichten Schluß herbeiführt. Um Bruch durch Spannungen des Glases beim Erwärmen und Abkühlen zu vermeiden, ist der Behälter *H* für die Heizflüssigkeit (Paraffinöl) nur bei *S* angeschmolzen und an dem Entleerungsstutzen *A* mit Gummi abgedichtet. Eine kleine Schicht Quecksilber schützt diesen Gummiring vor der Einwirkung des Heizbades.

Der Apparat wird mit 30—40 g Mischung beschickt. Die Vakuumpumpe (Ölpumpe von etwa 1 mm Druck) wird in Betrieb gesetzt und

¹⁾ B. 60, 171 (1927).

²⁾ B. 26, 730 (1893).

zur Entfernung des Wassers das Bad auf 60° geheizt. Bei dieser Temperatur wird die Mischung flüssig und kocht auf, um sodann fein porös, den ganzen Kolben erfüllend, zu erstarren. Das verdampfende Wasser wird in der Kühltasche *W* aufgefangen, die ebenso wie die Vorlage mit Hilfe einer Gummidichtung *R* an die Flanschen des Apparates angesetzt ist; sodann wird die Kühltasche durch die Vorlage *V* ersetzt und hierin das Sublimat aufgefangen. Das Hydroxylaminacetat setzt sich an den Wänden sehr fest in schönen Krystallen an. Das



Ergebnis mehrerer Sublimationen wird dann mit Hilfe eines passend geformten Messers *M* entfernt. Nach beendeter Sublimation wird der wesentlich aus Natriumchlorid bestehende, nur wenig zusammengebackene Rückstand durch die Öffnung *A* entleert. Entleerung und Beschickung nehmen nur wenige Minuten in Anspruch.

Durch Sublimation einer in der Reibschale sorgfältig zusammengeriebenen Mischung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) mit frisch geschmolzenem Natriumacetat (1 Mol) konnten nur 50—60 Proc. d. Th. an Hydroxylaminacetat gewonnen werden. Wie weitere Versuche zeigten, beruhte die geringe Ausbeute auf ungenügender Durchmischung des Reaktionsgutes. Um eine bessere Berührung der Reaktionskomponenten zu erzielen, wurde das Hydroxylaminchlorhydrat mit krystallisiertem Natriumsalz zu einem dünnen Brei angerieben und nach Entfernung des Wassers der Sublimation unterworfen. Wurde dabei nur mit krystallisiertem Natriumacetat gearbeitet, so erhöhte sich die Ausbeute auf 70—80 Proc. Bei Anwendung von $\frac{1}{2}$ Mol trockenem und $\frac{1}{2}$ Mol krystallisiertem Natriumacetat auf 1 Mol Hydroxylaminchlorhydrat wurden 80—85 Proc. Hydroxylaminacetat erhalten. Noch bessere Resultate wurden erzielt, wenn etwa $\frac{1}{3}$ Mol krystallisiertes und $\frac{2}{3}$ Mol

trockenes Natriumacetat angewendet wurden, entsprechend folgender Vorschrift:

70 g (1 Mol) Hydroxylaminchlorhydrat werden mit 50 g krystallisiertem Natriumacetat zu dünnem Brei verrieben. Beim Zumischen von 60 g geschmolzenem Natriumacetat wird die Mischung allmählich immer dickflüssiger, bis sie schließlich zu einer ziemlich festen Masse erstarrt.

Darstellung des Gluconsäurenitrils.

1,2 g Hydroxylaminacetat wurden mit 1,8 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Glucose in 2 ccm Eisessig bei 100° (Wasserbad) gelöst. Die dazu erforderliche Zeit betrug 4 Minuten. Es wurde noch 12 Minuten weiter erwärmt und dann die vollständig abgekühlte Lösung mit 1,3 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Die Lösung wurde alsdann 20 Minuten auf 100° gehalten, darauf abgekühlt und mit Nitril angerieben. Nach 3-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war die Krystallisation vollständig geworden. Es wurde abgesaugt und 4-mal mit je 0,5 ccm einer Lösung von Eisessig—Aceton 1:2, dann ebenso mit einer Eisessig—Acetonlösung 1:9 gewaschen; zur Entfernung der Essigsäure und zum Trocknen wurde hierauf 5-mal mit je 1 ccm Aceton und ebenso mit absolutem Äther gewaschen und durch einen kräftigen Luftstrom, der durchgesaugt wurde, getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,95—0,98 g Nitril (53,7—55,4 Proc. d. Th.).

4,476 mg Subst.: 6,690 mg CO₂, 2,500 mg H₂O. — 2,824, 3,366 mg Subst.: 0,180 (21,5°, 775 mm), 0,234 (23,0°, 758 mm) ccm N₂.

C ₆ H ₁₁ O ₅ N	Ber. C 40,65	H 6,26	N 7,91
	Gef. „ 40,76	„ 6,25	„ 7,35, 7,99.

Die CN-Titration des Nitrils¹⁾, Schmelzp. 146°, ergab: ber. CN 14,7, gef. CN 12,6.

Diese Verbindung ist identisch mit der von Zemplén dargestellten.

¹⁾ Die Blausäurebestimmung wurde durch Titration nach Liebig-Denigès [J. d. Pharm. Ch. m. [5] 29, 10 (1894)] vorgenommen, indem eine Probe des Nitrils (etwa 0,2 g) in 25 ccm Wasser gelöst und mit 3 ccm 10-proc. Ammoniak und einem Körnchen Jodkali als Indikator versetzt mit einer $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung bis zur leichten Trübung titriert wurde. 1 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung zeigt an 5,202 mg CN. Zur Prüfung der Methode wurde das von Wohl [B. 26, 730 (1893)] zuerst dargestellte Gluconsäure-pentaacetyl-nitril titriert. Ber. CN 6,7, gef. CN 6,6.

Eine Nachprüfung der Zemplénschen Angaben zeigt, daß hier Ungenauigkeiten der Beschreibung vorliegen, die die Nachprüfung erschweren. Wenn man der Vorschrift entsprechend von 10 g Pentaacetyl-gluconsäure-nitril ausgeht, und das Lösungsmittel bis auf ein Gesamtgewicht von 20 g verdunsten läßt, erhält man eine Lösung, die nicht, wie es da heißt, ein Sirup ist, sondern eine dünne Lösung, die nicht krystallisiert. Erst bei einem Gesamtgewicht von 8 g erhält man einen Sirup, der dann leicht und reichlich krystallisiert. Auffälligerweise ist auch ein Rohschmelzpunkt von 145° und ein Schmelzpunkt der umkrystallisierten Substanz von $115\text{--}120^{\circ}$ angegeben. Sowohl nach dem angegebenen Verfahren des Umkrystallisierens aus absolutem Alkohol wie nach dem Auswaschverfahren, wie es oben beschrieben wurde, findet man einen Schmelzpunkt von $146\text{--}148^{\circ}$ und die Substanz gibt mit der auf dem oben beschriebenen Weg dargestellten keine Depression.

Der Abbau des Gluconsäurenitrils.

Schon bei dem Versuch, das Gluconsäurenitril durch Umkrystallisieren zu reinigen, war festgestellt worden, daß in dem Nitril eine empfindliche Substanz vorliegt, die sich leicht zersetzt. Zur Gewinnung der Arabinose wurde daher versucht, die Blausäure statt mit Barythydrat oder Silbercarbonat¹⁾ durch einfache Hydrolyse in neutraler Lösung abzuspalten und auszutreiben.

Durch eine etwa 15 cm hohe Schicht der Lösung von 10 g Gluconsäurenitril (Schmelzp. 144° ; CN 11,4 Proc.) in 100 ccm Wasser wurde bei 85° 6 Stunden hindurch unter Ersatz des verdampfenden Wassers ein kräftiger, mit Hilfe einer Jenaer Glasfritte fein zerteilter Kohlensäurestrom hindurchgeleitet; bis in einer alsdann vorgeschalteten salpetersauren Silbernitratlösung eine Cyansilberbildung nicht mehr festgestellt werden konnte. Ebenso gab eine Probe der Lösung nicht mehr die kennzeichnende Berlinerblaureaktion. Die Arabinoselösung wurde hierauf mit 2 g Tierkohle versetzt und noch 2 Stunden unter Durchleiten von Kohlensäure bei 85° gehalten. Die von der Tierkohle befreite Lösung wurde i. V. bei 50° im kleinen Kolben stark eingedampft und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure krystallisieren gelassen. Im Laufe einer Woche wurden so 4,8 g an schön krystallisierte d-Arabinose gewonnen. Die Mutterlauge

¹⁾ Zemplén, a. a. O.

lieferte noch 0,7 g eines etwas unreineren Produktes. Gesamtausbeute 5,5 g.

Da das Ausgangsmaterial mit 11,4 Proc. (theoret. 14,7 Proc.) 77,5 Proc. reines Nitril enthielt, betrug die Ausbeute bei Gewinnung der freien Arabinose 84 Proc. d. Th.

Bei der Abscheidung der Arabinose als Diphenylhydrazon¹⁾ wurden folgende Werte erhalten:

1,1946 g Gluconsäurenitril (Schmelzp. 144°) mit	11,5%	CN
(Titration) enthaltend demnach	78,2%	reines Nitril
gaben bei der Blausäureabspaltung 0,7085 g AgCN	78,7%	AgCN

An Diphenylhydrazon vom Schmelzp. 199° wurden erhalten 1,685 g 78,5%

Der Abbau des Gluconsäurenitrils zur Arabinose läßt sich demnach bei Isolierung der Arabinose als Diphenylhydrazon quantitativ durchführen.

Über Chlorderivate des Artemisins

Das zuerst von E. Merck²⁾ aus den Mutterlangen der Santoninaufarbeitung gewonnene Artemisin hatte P. Bertolo³⁾ als ein Oxysantonin erkannt. Bei der nahen Verwandtschaft dieser beiden Stoffe war es naheliegend, in Anlehnung an eine entsprechende Untersuchung von E. Wedekind und K. Tettweiler⁴⁾ Chlorderivate des Artemisins zu gewinnen.

Diesen beiden Autoren war es bei der näheren Untersuchung des von E. Wedekind und A. Koch⁵⁾ dargestellten „ δ -Oxysantonins“ gelungen, die Lage der Doppelbindungen im Santonin (I) festzulegen und die Konstitution wie folgt aufzuklären.

Durch Einwirkung von Chlorwasser auf Santonin wurde ein Chlorhydrin erhalten und hieraus durch Abspaltung von Salzsäure ein

¹⁾ C. Neuberg und J. Wohlgemuth, H. 35, 31—40 (1902).

²⁾ E. Merck, Jahresbericht 1894; C. 1895, I, 436.

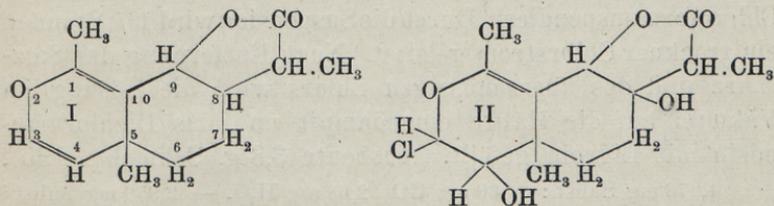
³⁾ Atti R.A.L. [5], 10, II, 111 (1901); [5] 11, I, 486 (1902); [5], 12, II, 273 (1903); G. 41, I, 705 (1911); 34, II, 322 (1905); 50, I, 114 (1920); C. 1923, III, 1638; 1923, III, 1575.

⁴⁾ B. 64, 387, (1931).

⁵⁾ B. 38, 1845 (1905).

Santoninoxyd, identisch mit dem δ -Oxysantonin. Die Hydrierung der beiden Substanzen führte zu Dihydroprodukten; es ist somit bei der Behandlung mit Chlorwasser unterchlorige Säure an eine Doppelbindung angelagert worden. Diese Doppelbindung muß zwischen den Kohlenstoffatomen 3, 4 liegen, da das Dihydrantonin-oxyd mit Caroscher Säure kein Reaktionsprodukt ergab. Bei der Anlagerung von Salzsäure an das Oxyd bildet sich ein Isosantonin-chlorhydrin und daneben ein Dichlorsantonin, das auch zugänglich ist durch Chlorierung des Santonins in Chloroformlösung. Hierbei tritt also ebenfalls die 3,4-Doppelbindung in Reaktion. Durch Abspaltung von Salzsäure entsteht aus dem Dichlorsantonin ein Monochlor-santonin, bei dem das Chloratom in α -Stellung zur Ketogruppe steht, da das aus ihm dargestellte Monochlor- α -tetrahydro-santonin mit Caroscher Säure nicht unter Bildung eines Santonilids reagiert.

In analoger Weise wurde so durch Behandlung des Artemisins mit unterchloriger Säure ein Artemisin-chlorhydrin gewonnen, das in Anlehnung an die Formel des Santonin-chlorhydrins an Hand der neuen Konstitutionsformel des Artemisins von K. Tettweiler, O. Engél und E. Wedekind¹⁾ folgendermaßen zu formulieren ist (II).



Bei der direkten Chlorierung von Artemisin wurde ein Dichlorartemisin erhalten; aus diesem konnte durch Abspaltung von Chlorwasserstoff ein Monochlorartemisin erhalten werden. Bei der katalytischen Hydrierung dieser Verbindung wurde das Chloratom durch Wasserstoff substituiert unter Bildung eines Tetrahydro-artemisins, das nach seinem von den bereits bekannten, von E. Rimini und T. Jona²⁾ dargestellten α - und β -Tetrahydro-artemisinen abweichenden Schmelzpunkt mit dem von Tettweiler, Engel und Wedekind erhaltenen γ -Tetrahydro-artemisin identisch zu sein scheint.

¹⁾ A. 492, 105 (1932).

²⁾ R. A. L. [5] 22, II, 28 (1913).

Die Chlorierung des α -Tetrahydro-artemisins lieferte ein Monochlor-tetrahydro-artemisin.

Versuchsteil.

Artemisinchlorhydrin: 3 g Artemisin werden in 300 ccm unterchloriger Säure suspendiert und 6 Stunden geschüttelt. Der ungelöste Anteil (1,7 g) wird abfiltriert. Es ist Ausgangsmaterial. Das Chlorhydrin wird durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser hat die Substanz einen konstanten Schmelzpunkt bei 225°. Ausbeute 0,8 g.

4,89 mg Subst.: 10,225 mg CO₂, 2,61 mg H₂O. — 3,454 mg Subst.: 0,403 mg Cl.

C ₁₅ H ₁₉ O ₅	Ber. C 57,2	H 6,2	Cl 11,3
	Gef. „ 57,0	„ 6,0	„ 11,7.

Zerewitinoff-Bestimmung: 181,4 mg Subst., 28 ccm Methan (20,5°, 758 mm) in Pyridin.

Ber. 25,8 ccm Methan für 2OH Gef. 25,4 ccm Methan (0°, 760 mm).

Dichlorartemisin: 4g Artemisin werden in 50 ccm trockenem Chloroformsuspendiert. Durch die Suspension wird 1½ Stunden ein trockner Chlorstrom geleitet. Nach Entfernung der Salzsäure und des überschüssigen Chlors wird die Lösung im Vakuum auf die Hälfte eingedampft und das Dichlorartemisin mit Ligroin gefällt. Ausbeute 3,8 g, Schmelzp. 135°.

4,976 mg Subst.: 9,860 mg CO₂, 2,63 mg H₂O. — 2,958 mg Subst.: 0,581 mg Cl.

C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ O ₄	Ber. C 54,0	H 5,5	Cl 21,3
	Gef. „ 54,0	„ 5,9	„ 20,0.

Monochlorartemisin: 2 g Dichlorartemisin werden in konzentriert methylalkoholischer Lösung mit 1 ccm frisch destilliertem Anilin versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft. Hiernach wird in 250 ccm angesäuertes Wasser gegossen, wobei die Substanz nach kurzer Zeit krystallin ausfällt. Aus Methanol umkrystallisiert, hat die neue Verbindung einen Zersetzungspunkt 238°. Ausbeute 1,8 g.

4,545 mg Subst.: 10,080 mg CO₂, 2,33 mg H₂O. — 3,141 mg Subst.: 0,391 mg Cl.

C ₁₅ H ₁₇ ClO ₄	Ber. C 60,7	H 5,8	Cl 12,0
	Gef. „ 60,5	„ 5,7	„ 12,4.

Hydrierung des Monochlor-artemisins: 0,7 g Monochlor-artemisin werden in methylalkoholischer Lösung mit Hilfe des Pt-Katalysators nach Fokin-Willstätter in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme der erforderlichen Menge Wasserstoff wird i. V. bei 25° stark eingedampft und mit Petroläther versetzt, wobei die Substanz krystallin ausfällt. Nach Umkrystallisation aus absolutem Alkohol schmilzt die Substanz bei 226°. Die Beilsteinprobe fällt negativ aus. Misch-Schmelzpunkt mit dem Hydrierungsprodukt des Dichlorartemisins gibt keine Depression. Die Substanz ist nicht identisch mit α - oder β -Tetrahydro-artemisin.

Hydrierung des Dichlorartemisins: 2,7 g Dichlorartemisin werden wie oben hydriert. Nach dem Einengen i. V. fällt auf Zusatz von wenig Äther und Petroläther zunächst ein Öl aus; wenn dieses entfernt ist, wird eine in Nadeln krystallisierende Substanz erhalten, die bei 226° schmilzt. Die Substanz ist chlorfrei und gibt mit dem Hydrierungsprodukt des Monochlorartemisins keine Depression. Nach Analyse und dem Schmelzpunkt liegt ein drittes γ -Tetrahydro-artemisin vor; eine Misch-Schmelzpunktskontrolle konnte nicht vorgenommen werden.

4,590 mg Subst.: 11,325 mg CO₂, 3,44 mg H₂O.

C ₁₅ H ₂₂ O ₄	Ber. C	67,6	H	8,3
	Gef. „	67,3	„	8,4.

Chlorierung des α -Tetrahydroartemisins: In eine Chloroformlösung von 2 g α -Tetrahydroartemisin wird ein Strom trocknen Chlors eingeleitet. Nach dem Einengen auf etwa die Hälfte scheidet sich auf Zusatz von Petroläther ein krystalliner Niederschlag aus. Nach Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol schmilzt die Substanz unter Zers. bei 226°.

4,640 mg Subst.: 10,270 mg CO₂, 3,06 mg H₂O. — 3,114 mg Subst.: 0,362 mg Cl.

C ₁₅ H ₂₁ ClO ₄	Ber. C	59,8	H	7,0	Cl	11,8
	Gef. „	60,4	„	7,4	„	11,6.

Lebenslauf

Ich, Odo Wollenberg, wurde am 29. Dezember 1902 als Sohn des Landwirtes Franz Wollenberg in Poln. Brzozie, Pommerellen, geboren. Die Reifeprüfung bestand ich Ostern 1923 am Humanistischen Gymnasium zu Dt. Eylau, Westpr. Anschließend studierte ich Chemie an der hiesigen Techn. Hochschule und legte Juli 1928 meine Diplom-Prüfung ab. Seit August 1929 beschäftige ich mich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 1932.



Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl und Herrn Prof. Dr. E. Wedekind, Hann.-Münden, für die Anregung zu den vorliegenden Arbeiten und für die mannigfaltige Förderung bei der Ausführung derselben meinen ergebensten Dank zum Ausdruck zu bringen.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA



38811

Politechniki Gdańskiej