

Da zudem das Phenylindulin auch aus Amidophenylindulin durch Entamidiren gewonnen wurde, so kommt letzterem nunmehr die Formel $C_{30}H_{23}N_5$ zu, welche mit der Bildung des Körpers aus Azophenin, salzsaurem *p*-Phenylendiamin und Anilin¹⁾, in erfreulicher Uebereinstimmung steht. Das in saurer Lösung erhaltene Spaltungsproduct²⁾ wäre demnach als Amidooxyaposafranon zu bezeichnen, während die in alkalischer Lösung vorgenommene Spaltung noch genauer studirt werden muss. Von dem neuen Gesichtspunkte ausgehend, werden wir unsere früheren Angaben revidiren; doch kann jetzt schon als feststehend angenommen werden, dass die Induline ganz allgemein als Anilidosafarine betrachtet werden müssen und dadurch wird erst die so oft auftretende gleichzeitige Bildung der beiden Farbstoffgruppen leicht verständlich. In der Rosindulinreihe sind die vom Trianilidonaphtalin sich ableitenden Farbstoffe wahre Safranine, während die Abkömmlinge des Tetranilidonaphtalins als Induline bezeichnet werden müssen. Ein wahres Indulin ist auch der blaue Farbstoff³⁾, den wir durch längeres Kochen von Phenylrosindulin mit Anilin und salzsaurem Anilin darstellten.

Herrn Dr. R. Albert sind wir für seine Unterstützung bei diesen Versuchen zu vielem Dank verpflichtet.

Erlangen und Höchst a. Main.

460. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Zwölfte⁴⁾ vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Adolf Baeyer und Fritz Blau:

Ueber Derivate des $\Delta^{4,8}$ -Terpenols.

Das $\Delta^{4,8}$ -Terpenol gehört zu den wenigen Gliedern der Terpenreihe, deren Constitution in diesem Augenblick als vollständig festgestellt betrachtet werden kann. Das Interesse, welches demselben aus diesem Grunde zukommt, dürfte noch vermehrt werden durch die im Folgenden beschriebene Reduction eines wahren Nitrosoderivates zu einer Hydroxylaminverbindung, welche in ähnlicher Weise zu verlaufen scheint, wie die von Bamberger und Wohl beobachtete Reduction des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin.

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 195.

²⁾ Ann. d. Chem. 266, 256.

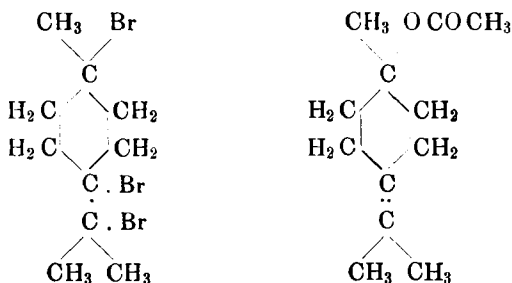
³⁾ Ann. d. Chem. 272, 319.

⁴⁾ Die elf ersten Mittheilungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436, 810, 1915, 3485; 28, 639, 652, 1586.

In der V. Mittheilung ist angegeben worden, dass sich beim Auflösen des blauen Nitroschlorids des $\Delta^{4.8}$ -Terpenolacetats in Eisessig-Bromwasserstoff zunächst eine braune Färbung der Flüssigkeit und dann nach kurzer Zeit eine Ausscheidung von farblosen Krystallen einstellt, die sich mit Leichtigkeit in Wasser lösen. Die Untersuchung dieser Krystalle hat ergeben, dass sie aller Wahrscheinlichkeit nach das bromwasserstoffsaurer Salz einer β -Hydroxylaminverbindung sind, welche durch Reduction der Nitrosogruppe durch Bromwasserstoff entsteht. Da gleichzeitig eine Vertretung der Acetatgruppe durch Brom erfolgt, so besitzt der Körper die complicirte Zusammensetzung eines bromwasserstoffsaurer Chlor-Brom-Hydroxylamininterpens. Um den Schwierigkeiten, welche die analytische Untersuchung eines gleichzeitig Chlor und Brom enthaltenden Körpers darbietet, aus dem Wege zu gehen, wurde bei der Wiederaufnahme der Untersuchung das dem Nitroschlorid entsprechende Nitrosobromid angewendet und ferner zum Nachweis, dass die Acetatgruppe durch Brom ersetzt wird, zunächst das dem Acetat des Terpenols entsprechende Bromid das 1-Brom- $\Delta^{4.8}$ -Terpen dargestellt. Es gelang so, die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das Nitrosobromid des Acetats in zwei gesonderte Reactionen zu zerlegen.

1 - Brom - $\Delta^{4.8}$ - Terpen.

Das Wallach'sche Tribromid, welches durch Behandlung des Dipentendihydrobromids mit Brom erhalten wird, liefert bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub nach der V. Mittheilung das Acetat des $\Delta^{4.8}$ -Terpenols.



Um das 1-Brom- $\Delta^{4.8}$ -Terpen zu erhalten handelt es sich darum den Ersatz des in 1. befindlichen Bromatoms durch die Acetatgruppe zu verhindern. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung des Zinkstaubs anstatt in Eisessig in alkoholisch ätherischer Lösung vorgenommen. Auf diesem Wege wurde das Ziel erreicht wenn auch mit Mühe, da bei überschüssigem Zinkstaub unter Bromwasserstoffabspaltung Terpinolen gebildet wird, während bei zu vorsichtigem Zusatz Tribromid unzersetzt bleibt, welches wegen seiner Löslichkeit in dem

entstandenen Monobromterpen nachher nur unvollständig entfernt werden kann. Die beste Ausbeute wurde auf folgendem Wege erhalten:

20 g fein gepulvertes Tribromid werden mit 100 ccm trockenem Aether und 20 ccm Alkohol versetzt, hierauf wird die zwei Bromatomen äquivalente Menge eines möglichst oxydfreien Zinkstaubes von bekanntem Gehalt zugefügt, und nun unter fortwährendem Umschütteln und starker Abkühlung ein Strom von Bromwasserstoffgas auf die Oberfläche geleitet bis alles Zink verbraucht ist. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat beim Verdunsten im Vacuum eine Krystallmasse, die durch vorsichtiges Behandeln mit Methylalkohol auf einem Thonteller bei möglichst niedriger Temperatur vom anhaftenden Oel befreit werden kann.

Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol kann das Monobromterpen von dem grössten Theil des beigemengten schwer löslichen Tribromids getrennt werden, und wird so in Form von derben, anscheinend rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 34—35° erhalten. In Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Bei längerem Aufbewahren wird es flüssig. Die Analyse ergab einen etwas zu hohen Bromgehalt, wohl wegen der Beimengung von etwas Tribromid.

Für die Formel $C_{10}H_{17}Br$.

Analyse: Ber. Procente: Br 36.87.

Gef. > » 38.59.

Versuche, aus dem Bromterpen das $\Delta^{4,8}$ -Terpen $C_{10}H_{18}$ darzustellen, führten leider nicht zum Ziel, da es nicht gelang ein krystallisirendes Derivat zu erhalten.

Das Bromterpen addirt Bromwasserstoff und liefert eine mit Oel durchtränkte Krystallmasse. Letztere zeigte den Schmp. 60—62° und bestand aus Dipentendihydrobromid. Brom wirkt sofort auf die ätherische Lösung und regenerirt das Tribromid in reichlicher Ausbeute. Mit Nitrosochlorid und Bromid liefert es blaue Verbindungen.

Nitrosobromid des $\Delta^{4,8}$ -Bromterpens.

Behandelt man das Bromterpen in alkoholischer Lösung in der weiter unten genauer beschriebenen Weise mit Natriumnitrit und Bromwasserstoff, so erhält man eine mit Oel durchtränkte blaue Krystallmasse. Letztere schmolz nach dem Waschen mit wenig Alkohol bei 44°. Analysenrein konnte die Substanz wegen des Gehalts an Tribromid nicht erhalten werden. Für den beabsichtigten Zweck war dies indessen ohne Bedeutung, da es nur darauf ankam, nachzuweisen, dass dieser Körper mit Bromwasserstoff dieselbe Substanz liefert wie das entsprechende Acetat. Als dieses constatirt war, wurde zu den

weiteren Versuchen das viel leichter und im Zustande völliger Reinheit darstellbare Nitrosobromid des Acetats verwendet.

Nitrosobromid des $\Delta^{4,8}$ -Terpenolacetats.

2 g Terpenolacetat werden in 20 ccm Alkohol gelöst, und nach Zusatz einer concentrirten wässrigen Lösung von 1.5 g Natriumnitrit in einem Kältegemisch unter Umschütteln tropfenweise mit 2 bis 3 ccm einer wässrigen Bromwasserstoffsäure von 70 pCt. versetzt. Nach dem nicht ganz vollständigen Ausfällen mit Eis scheidet sich die Substanz in blauen Nadeln aus, die von einer geringen Menge anhaftenden Oeles durch vorsichtiges Waschen mit 50 pCt. Alkohol befreit werden können. Das Nitrosobromid gleicht ganz dem Nitroschlorid und besitzt auch denselben Schmelzpunkt $81-82^{\circ}$, scheint aber weniger haltbar zu sein.

Da in der V. Mittheilung keine Analyse des Nitrosocchlorids aufgeführt worden ist, folgt hier eine solche.

Das Nitrosocchlorid des Terpenolacetats besitzt die Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}O_3NCl$.

Analyse: Ber. Procente: C 55.07, H 7.65.

Gef. » » 55.00, » 7.55.

Das Nitrosobromid $C_{12}H_{20}O_3NBr$ ergab bei der Analyse

Analyse: Ber. Procente: Br 26.14.

Gef. » » 25.74.

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die blauen Halogennitrosoverbindungen.

Eisessig-Chlorwasserstoff wirkt auch bei längerem Stehen nicht auf die blauen Verbindungen ein. Eisessig-Bromwasserstoff löst dieselben dagegen mit brauner Farbe, während auf Wasserzusatz wieder eine grünlich-blaue Substanz ausgeschieden wird. Lässt man einige Zeit stehen, so scheiden sich die schon erwähnten farblosen Krystalle aus. Dieses Verhalten liess vermuthen, dass die braune Färbung von freiem Brom herrührt, welches nachtheilig auf den Verlauf der Reaction einwirken musste. Um dieses freie Brom zu beseitigen, wurde rother Phosphor hinzugefügt und folgendermaassen verfahren:

Bromterpennitrosobromid wird unter Zusatz von rothem Phosphor mit Eisessigbromwasserstoff verrührt und darauf mit Bromwasserstoff gesättigt, während die Temperatur in einem Kältegemisch möglichst niedrig gehalten wird. Der dicke Krystallbrei wird mit trockenem Aether verdünnt abgesaugt und zur Trennung vom rothen Phosphor in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und schliesslich durch Zusatz von viel trockenem Aether ausgefällt. Die Substanz wird so in Form von dünnen, quadratischen Blättchen erhalten, die bei $182-184^{\circ}$ schmelzen und sich leicht in Wasser lösen. Aus dieser Lösung kann die Substanz aber nicht zurückgewonnen werden, da

nach dem Verdunsten ein Syrup zurückbleibt. Beim Aufbewahren verliert die trockne Substanz ihre Wasserlöslichkeit ohne sich äusserlich zu verändern; worauf diese Veränderung beruht, ist nicht aufgeklärt, bei der Analyse wird nur eine Abnahme des Wasserstoffgehaltes beobachtet.

Das Nitrosobromid des Terpenolacetates liefert bei der Behandlung mit Eisessigbromwasserstoff und rothem Phosphor ein identisches Product, woraus, wie schon oben bemerkt worden, hervorgeht, dass die Acetatgruppe durch Brom ersetzt wird. Die Veränderung, welche die Nitrosogruppe erleidet, ist offenbar einer Reduction durch Bromwasserstoff unter Bildung von freiem Brom zuzuschreiben, was durch die ähnliche Wirkung von Jodwasserstoff bestätigt wird, während andrerseits die Nichtwirkung des Chlorwasserstoffs dadurch ebenfalls ihre Erklärung findet.

Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_{20}NOBr_3$:

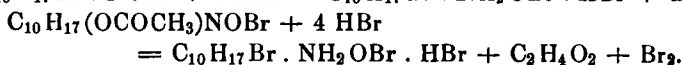
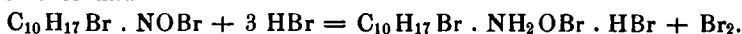
Analyse: Ber. Procente: C 29.27, H 4.88, Br 58.54.

Gef. I. » » 29.21, » 4.65, » 58.47.

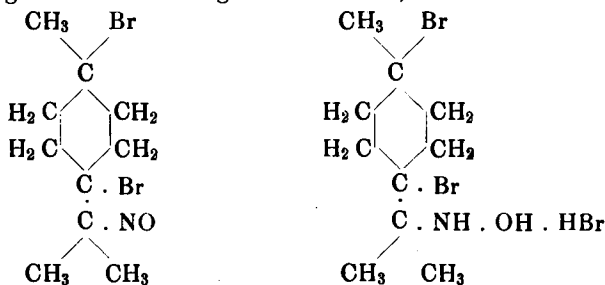
II. » » 28.83, » 4.91, » 58.01.

III. » » 29.36, » 5.05.

Hieraus ergeben sich folgende Gleichungen für die Bildung der Substanz aus dem Bromterpennitrosobromid und dem Terpenolacetatnitrosobromid:



Was die Constitution dieser Verbindung betrifft, so liegt die Annahme nahe, dass durch die Reduction der Nitrosogruppe die Hydroxylamingruppe $NH \cdot OH$ entstanden ist, deren bromwasserstoffsaures Salz hier vorläge. Damit stimmt das Verhalten der Substanz gegen Silbersalze und Fehling'sche Lösung überein, welche durch dieselbe reducirt werden. Der Zusammenhang der Substanz $C_{10}H_{20}NOBr$ mit dem Nitrosobromid des Bromterpens würde danach durch folgende Formeln ausgedrückt werden,



wobei unentschieden bleibt, welche von den beiden Plätzen 4) und 8) das Bromatom resp. die Nitrosogruppe einnehmen.

Die Untersuchung der Frage, ob in der Substanz wirklich das bromwasserstoffsaurer Salz einer β -Hydroxylaminverbindung vorliegt, erscheint im ersten Augenblick leichter als sie wirklich ist, weil bei der Wegnahme eines Bromwasserstoffes gleich ein zweiter mit abgespalten wird.

Base $C_{10}H_{18}NOBr$.

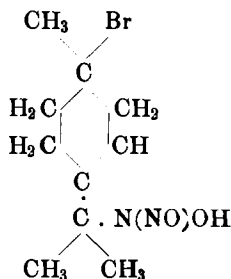
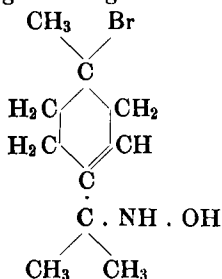
Versetzt man die frisch bereitete wässrige Lösung des Körpers $C_{10}H_{20}ONBr_3$ vorsichtig mit Kali oder Ammoniak, so scheidet sich nach vorübergehender Grünfärbung ein harziger Niederschlag ab, der durch Behandeln mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Alkohol krystallinisch wird.

Zur Darstellung der Base wurde 1 g des Körpers mit 1 ccm Alkohol verrieben und unter tropfenweisem Zusatz von wässrigem Ammoniak umgerührt. Die sofort oder auf Zusatz von wenig Wasser sich ausscheidende Base wird darauf mit möglichst wenig Wasser gewaschen, in der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, wobei sie sich in undeutlichen Krystallen abscheidet, welche bei $100-102^\circ$ schmelzen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{18}NOBr$.

Analyse: Ber. Procente: C 48.39, H 7.26, N 5.65, Br 32.26.
Gef. » » 48.32, » 6.92, » 6.01, » 31.95.

Die Base reducirt Silberlösung und Fehling'sche Lösung und wird im Gegensatz zu der ursprünglichen Verbindung in alkoholischer Lösung nicht blau gefärbt.

Aus dem Verhalten der im Folgenden beschriebenen Verbindung $C_{10}H_{20}ONClBr_3$ geht hervor, dass bei der Bildung der Base dasjenige Halogenatom entfernt wird, welches in Form von Nitrosylchlorid oder -bromid eingetreten ist. Wir sind indessen nicht im Stande, etwas Genaueres über die Constitution derselben mitzuthellen und lassen es dahingestellt, ob das austretende Halogenatom den Wasserstoff aus der Hydroxylamin- oder aus einer Kohlenwasserstoffgruppe entnimmt. Für letzteres spricht der Umstand, dass salpetrige Säure in ähnlicher Weise auf die Base einwirkt, wie auf die bekannten β -Hydroxylamin-derivate. Unter diesem Vorbehalt formuliren wir nur, um den Gedanken einen Anhaltspunkt zu gewähren, die Base und ihre Nitrosoverbindung wie folgt:



Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Base.

Eine Lösung der Base in ganz verdünnter Schwefelsäure giebt mit Natriumnitritlösung einen krystallinischen Niederschlag von nadel-förmigen Aggregaten, die aus sägeförmig aneinandergereihten rhombischen Tafeln bestehen, und den Schmelzpunkt $138-139^{\circ}$ besitzen. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird der Körper in Tafeln oder Nadeln erhalten. Er ist in Wasser und Aether schwierig, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Kalte Kalilauge nimmt ihn nicht auf, beim Erwärmen damit tritt Zersetzung unter Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{17}BrN_2O_2$:

Ber. Procente: C 43.32, H 6.14, N 10.10.

Gef. . . » » 43.68, » 6.04, » 9.73.

Diese charakteristische und leicht erkennbare Verbindung bildet sich in gleicher Weise aus dem

1. Nitrosobromid des Bromterpens,
2. Nitrosobromid des Terpenolacetats,
3. Nitrosochlorid des Terpenolacetats,

wodurch das oben Gesagte eine genügende Bestätigung findet.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Nitrosochlorid des Terpenolacetats.

Bei dieser Reaction bildet sich die schon in der V. Mittheilung flüchtig erwähnte Chlor- und Brom-haltige Substanz $C_{10}H_{20}NOClBr_2$. Die Darstellung derselben geschieht in derselben Weise wie bei Anwendung der Nitrosobromide. Sie bildet beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether atlasglänzende, sehr dünne, fast rechtwinklige Tafeln, welche bei $179-180^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{20}NOClBr_2$:

Ber. Procente: C 32.83, H 5.47, AgCl + AgBr 142.1.

Gef. » » 32.65, » 5.04, » 140.3.

Behandelt man die Substanz mit Alkalien, so bildet sich die oben erwähnte Base vom Schmelzpunkte 102° , welche mit salpetriger Säure die Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt $138-139^{\circ}$ liefert. Bei der ersteren Reaction wird daher das Chlor herausgenommen, wodurch sich auch erklärt, dass die Bildung der Base weniger glatt verläuft als bei der Bromverbindung.

Rückbildung des Nitrosobromids aus der Hydroxylaminverbindung.

Während Bromwasserstoff das Nitrosobromid des Bromterpens zu dem bromwasserstoffsäuren Salz der Hydroxylaminverbindung des Dibromterpens unter Bildung von freiem Brom reducirt, so wandelt umgekehrt freies Brom die Hydroxylaminverbindung wieder in das ursprüngliche Nitrosoderivat um. Versetzt man die alkoholische

Lösung des Salzes vorsichtig mit Brom, so färbt sich die Flüssigkeit tief blau, und es scheidet sich auf Wasserzusatz eine blaue halbweiche Krystallmasse des Nitrosobromids aus. Dies erklärt übrigens auch, weshalb die braune Lösung des Nitrosobromids in Eisessigbromwasserstoff mit Wasser eine grünblaue Fällung giebt, das entstandene freie Brom führt nämlich das Reductionsproduct in die ursprüngliche blaue Nitrosoverbindung zurück.

Die Bildung der Hydroxylaminverbindung aus dem Nitrosokörper ist daher eine umkehrbare Reaction, und entspricht ganz den Beobachtungen, welche Bamberger und Wohl über das Phenylhydroxylamin gemacht haben.

Nitrobenzol giebt durch Reduction

Phenylhydroxylamin,

Phenylhydroxylamin giebt durch Oxydation Nitrosobenzol.

Trioxyterpan (Terpan-1, 4, 8-triol).

Das $\Delta^{4,8}$ -Terpenol liefert bei der Behandlung mit Permanganat nach der Methode von Wagner mit grosser Leichtigkeit ein Trioxyterpan, welches mit dem von Wallach aus dem festen Terpenol von Schimmel gewonnenen isomer ist. Der hohe Schmelzpunkt des Terpenols machte es nothwendig, dasselbe in ätherischer Lösung zu oxydiren.

Eine Lösung von 25 g Terpenol in 200 ccm Aether wurde auf Eis gegossen, welches sich in einer ziemlich grossen Flasche befand, und langsam unter Umschütteln und Erneuerung des Eises das Aendert-halb-fache der erforderlichen Menge einer 4procentigen Permanganatlösung hinzugefügt. Der nach dem Sättigen mit Kohlensäure, Abfiltriren, Eindampfen und Extrahiren mit Alkohol erhaltene Syrup wurde durch entsprechendes Behandeln mit Kalk von den Säuren befreit, die Lösung mit Soda entkalkt, eingedampft und wieder mit Alkohol extrahirt. Nach dem Verjagen des letzteren krystallisirte auf Zusatz von Wasser und Verdunsten eine reichliche Menge des Trioxyterpans aus. Behandelt man die dicke Mutterlauge noch einmal mit Permanganat bis zum Stehenbleiben der Farbe, so kann eine Ausbeute von 70 pCt. erzielt werden.

Das Trioxyterpan krystallisirt leicht aus der wässrigen Lösung in Nadeln mit Endflächen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich sind.

Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser und schmelzen bei 95—96°. Im Vacuum verlieren sie bei 50—60° das Wasser und schmelzen dann bei 110—112°. Die Substanz siedet bei 20 mm Druck bei ca. 200° fast ohne Zersetzung.

Die Analyse der wasserhaltigen Krystalle führt zu der Formel $C_{10}H_{20}O_3 + H_2O$.

Ber. Procente: C 58.25, H 10.68.
 Gef. » » 58.25, » 10.58.

Dass der vorliegende Körper wirklich das 1,4,8-Trioxysterpan ist, geht aus dem Verhalten gegen Bromwasserstoff hervor. Lässt man ihn über Nacht mit Eisessigbromwasserstoff stehen, so scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen aus, die durch den Schmelzpunkt 110—111°, durch die Ueberführung in das $\Delta^{4,8}$ -Terpenolacetat und das blaue Nitrosochlorid als identisch mit dem Wallach'schen Tribromid erkannt wurden. Eisessigchlorwasserstoff lieferte nur ein Oel, Eisessigjodwasserstoff dagegen Krystalle.

Kocht man das Trioxysterpan mit verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich neben ungesättigten sauerstoffhaltigen Producten ein gegen Permanganat beständiger Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 175°, der wohl unzweifelhaft Cymol ist. Es ist dies ein neuer Beweis dafür, wie weitgehende Umlagerungen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in dieser Körpergruppe veranlasst werden.

Dipententetrabromid aus Dipentendihydrobromid.

Bei der Darstellung grösserer Mengen des Wallach'schen Tribromids wurde als Nebenproduct in nicht unbeträchtlicher Quantität ein Bromid vom Schmelzpunkt 127—128° gewonnen, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem Dipententetrabromid besass.

Die Brombestimmung zeigte auch, dass ein Tetrabromid vorlag:

Analyse: Ber. Procente: Br 70.18.

Gef. » » 70.31.

Für die Beantwortung der Frage, ob das eine Bromatom im Dipentendihydrobromid in 4 oder in 8 steht, liefert diese Beobachtung indessen kein neues Material, da in beiden Fällen die Bildung des Dipententetrabromids gleich gut zu erklären ist.

461. Wilhelm Traube: Ueber die Constitution der Isosnitramine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die von mir durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ketone, Acetessigester u. s. w. dargestellten, als Isosnitramine bezeichneten Verbindungen zu derselben Klasse gehören, wie die von Behrend²⁾, Wohl³⁾, und Bamberger⁴⁾ aus monosub-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1785.

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 217.

³⁾ Diese Berichte 27, 1435.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1535.