

sämmtlichen Eigenschaften identisch gefunden worden. Beide haben uns durch Reduction die Base geliefert, welche, nach der Reinigung aus Ligroin, bei 98° ihren Schmelzpunkt hatte.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass durch Chloriren von Acetyl- α -naphtylamin mittels Natriumchlorat und Salzsäure und nachherige Verseifung als Hauptproduct 1.4-Monochlornaphtylamin gebildet wird, und dass dieses bei 98° , statt 85 – 86° , schmilzt, wie es bis heute angegeben war.

109. Wilhelm Braren und Eduard Buchner:

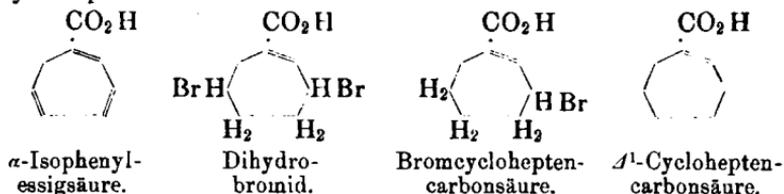
Ueber Pseudophenylelessigsäure.

(IV. Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

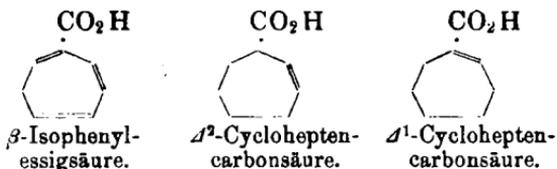
(Eingegangen am 26. Februar.)

Von Pseudophenylelessigester, dem stickstofffreien Einwirkungsproduct von Diazoessigester auf Benzol, ausgehend gelangt man durch Kochen mit Alkali bezw. durch Ueberhitzen zu zwei isomeren Säuren $C_7H_7.CO_2H$, der α - und der β -Isophenylelessigsäure. Beide enthalten drei Doppelbindungen und einen Kohlenstoffsiebenring, sind also Cycloheptatriencarbonsäuren; der Nachweis hierfür¹⁾ wurde durch Untersuchung der Additionsproducte und insbesondere des für beide Säuren identischen Hexahydroderivates erbracht; das Amid des Letzteren (Schmp. 192 – 193°) zeigte die grösste Aehnlichkeit mit aus Suberon bezw. Korksäure hergestelltem Cycloheptencarbonsäureamid (Schmp. 193 – 195°). Immerhin liess die kleine Differenz in den Schmelzpunkten es wünschenswerth erscheinen, noch weitere Beweise für das Vorliegen von Kohlenstoffsiebenringen in den Isophenylelessigsäuren beizubringen. Im Folgenden sind nun zwei Wege beschrieben, welche von diesen Verbindungen zur wohlbekannten Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure oder Suberencarbonsäure führen. Das Dihydrobromid der α -Säure tauscht, mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure behandelt, ein Brom-Atom gegen Wasserstoff aus; die so erhaltene, krystallisirte Bromcycloheptencarbonsäure giebt bei weiterer Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auch den Rest des Broms gegen Wasserstoff ab und es entsteht Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure:



Die Stellung der Doppelbindungen bezw. der Bromatome beruht bei den drei ersten Formelbildern, wie auch bei der β -Isophenyllessigsäure (s. u.) nur auf Annahme.

β -Isophenyllessigsäure liefert mit Natrium-Amalgam in der Kälte ein Tetrahydroproduct vom Schmp. 18° , welches sich als identisch erwies mit einer zweiten Cycloheptencarbonsäure, die Einhorn und Willstätter zuerst unter dem irrthümlichen Namen $\Gamma\alpha$ - Δ^2 -1.4-Aethylcyclopentencarbonsäure beschrieben haben, und welche sich durch Alkalien leicht umlagern lässt in Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure; die Säure wird demnach vermuthlich Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure sein:



Die oben erwähnte Bromcycloheptencarbonsäure, welche drei Wasserstoff- und ein Brom-Atom mehr als die α -Isophenyllessigsäure enthält, geht durch Addition von zwei weiteren Bromatomen in eine gegen alkalisches Permanganat beständige Tribromcycloheptencarbonsäure, ein Isomeres des früher beschriebenen Trihydrobromids, über, wodurch die Anwesenheit von drei Doppelbindungen im Ausgangsmaterial von Neuem bestätigt wird.

Von Cycloheptencarbonsäuren ist die Δ^1 -Säure identisch mit Suberencarbonsäure; Δ^2 -Säure scheint die oben beschriebene Säure vom Schmp. 18° zu sein. Auch die beiden übrigen, theoretisch vorauszusehenden Isomeren sind bekannt; das dritte dürfte die von Einhorn und Willstätter¹⁾ unter dem Namen $\Gamma\beta$ - Δ^2 -1.4-Aethylcyclopentencarbonsäure beschriebene ölige Substanz sein, deren Amid bei 185° schmilzt. Dem vierten Isomeren sind wir bei der Reduction des Dihydrobromids der α -Isophenyllessigsäure mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte wahrscheinlich begegnet; das ölige, bromfreie, ungesättigte Product lieferte ein Amid vom Schmp. $90-92^{\circ}$; eine genaue Untersuchung hat die schlechte Ausbeute verhindert.

Ueberführung der α -Isophenyllessigsäure in Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure.

6 g krystallisirte Bromcycloheptencarbonsäure, dargestellt aus α -Isophenyllessigsäure²⁾, wurden in 60 ccm heisser Essigsäure gelöst, dann abgekühlt und allmählich 18 g Zinkstaub eingetragen. $\frac{1}{4}$ Stunde nach Beginn des Eintragens wird auf dem Wasserbad mit Rückflusskühler erhitzt, im Ganzen 4—5 Stunden. Man filtrirt heiss und giesst tropfenweise auf 360 g Eis und Eiswasser. Es scheidet sich eine

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 134.

²⁾ Diese Berichte 31, 2246.

ungesättigte, farblose, bromfreie, feste Säure aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus 15-procentigem Sprit bei 51–52° schmilzt; zur Identificirung mit Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure (Suberencarbonsäure) aus Korksäure wurden gleiche Theile der beiden Substanzen gemengt. Der Schmelzpunkt lag nachher bei 51°. Die Körper sind also sicher identisch. Zur weiteren Charakteristik wurde aus der reinen Säure das Amid mittels Phosphorpentachlorid und Ammoniak nach Krafft und Stauffer¹⁾ hergestellt, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 126° schmolz, ein Schmelzpunkt, der sich bei weiterem einmaligem Umkrystallisiren aus 10-procentigem Sprit (erhalten centimeterlange, farblose Nadeln) nicht änderte und ebensowenig beim Mischen mit einem gleichen Theil Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureamid aus Korksäure. Zur Verbrennung und zur Stickstoffbestimmung wurden aus zwei verschiedenen Darstellungen resultirende Substanzen verwendet:

0.0745 g Sbst.: 0.1889 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.0763 g Sbst.: 7 ccm N (17°, 750 mm).

C₈H₁₃ON. Ber. C 68.98, H 9.43, N 10.09.

Gef. » 69.15, » 9.55, » 10.56.

Aus der essigsäuren Mutterlauge der krystallisirten Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure liess sich durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether nach Zusatz von Ammoniumsulfat eine ölige Säure isoliren, die vom Eisessig im Vacuum über festem Aetzkali völlig befreit und dann nach Krafft-Stauffer in das Amid umgewandelt wurde. Der Versuch gelangte zweimal zur Durchführung. Im ersten Fall schmolz das Amid nach einmaligem Umkrystallisiren (aus Wasser) bei 132–134°, nach zweimaligem (aus 10-procentigem Sprit) bei 139–140°, nach dreimaligem (aus 10-procentigem Sprit) bei 145–147°. Im zweiten Fall schmolz der Körper nach einmaligem Umkrystallisiren unscharf bei 118–124°, nach zweimaligem bei 127–129°, nach dreimaligem bei 132–134°, nach viermaligem bei 136–138°. Wir halten daher die vorliegenden Producte für ein fast untrennbares Gemenge, enthaltend wahrscheinlich viel von dem isomeren Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamid, Schmp. 159°, und wenig Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureamid, Schmp. 126°. Zur Prüfung dieser Ansicht haben wir etwas des dreimal umkrystallisirten Amids der ersten Darstellung (Schmp. 145–147°) gemengt mit gleichen Theilen des Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamids; der Schmelzpunkt des Gemenges lag auch bei 145–147°, was die obige Annahme sehr wahrscheinlich macht. Die Analyse, ausgeführt mit der dreimal umkrystallisirten Substanz der zweiten Darstellung, stimmte auf ein Gemenge der Isomeren C₈H₁₃ON.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1728.

0.0715 g Subst.: 0.1803 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₈H₁₃ON. Ber. C 68.98, H 9.43.

Gef. » 68.77, » 9.72.

Jedenfalls zeigen diese Untersuchungen, dass die Herausnahme des Broms aus der krystallisirten Bromcycloheptencarbonsäure von einer theilweisen Umlagerung begleitet ist, woran die geringere Beständigkeit der Siebenringderivate Schuld tragen dürfte.

Reduction der β -Isophenylelessigsäure.

6 g β -Isophenylelessigsäure wurden mit der äquivalenten Menge Natriumcarbonat und 450 ccm Wasser versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 4 Tagen 450 g Natriumamalgam (von 3 pCt.) eingetragen. Nach etwa einer Woche ist die Reaction beendet, man trennt vom Quecksilber, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt unter Ammoniumsulfatzusatz mit Aether aus. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt mit guter Ausbeute eine ölige Säure, welche glatt ein Amid vom Schmp. 159° liefert. Säure und Amid gehen beim Kochen mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge leicht in Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure über, sodass die Ausgangssubstanz mit einiger Wahrscheinlichkeit als Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure betrachtet werden darf. Derselben Säure sind wir schon einmal bei Behandlung des Dihydrobromids der α -Isophenylelessigsäure mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad unter Kohlensäureeinleiten begegnet, nur war sie damals mit Isomeren gemengt, sodass lediglich eine kleine Menge des Amides (Schmp. 158—160°) gewonnen werden konnte¹⁾; dieser Schmelzpunkt änderte sich nicht beim Zumischen von Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamid. Der Körper ist ferner identisch mit der sog. $\Gamma\alpha$ - Δ^2 -1.4-Aethylcyclopentencarbonsäure, die Einhorn und Willstätter²⁾ durch Reduction der *p*-Methyldihydrobenzoesäure vom Schmp. 32° (δ -Cycloheptatriëncarbonsäure) erhalten haben; alle Eigenschaften, Schmelz- und Siede-Punkt stimmen überein.

Die rohe Säure kann durch Destillation unter gewöhnlichem Druck gereinigt werden; Sdp. 250—253° bei 735 mm Bar.-Stand. Am reinsten wurde sie durch Verseifen ihres umkrystallisirten Amides durch verdünnte Schwefelsäure erhalten; das farblose Oel erstarrte sofort in der Kältemischung; die auf einem kalten Thonteller weiter gereinigte Säure schmolz bei 18—20°. Von alkalischem Permanganat wird sie sofort oxydirt, ebenso von Ferricyankalium in kochender Natronlauge (rascher als die zum Vergleich dienende Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure, genau wie Einhorn und Willstätter angeben). Sie addirt in Schwefelkohlenstofflösung, anfangs unter momentaner Entfärbung, Brom, das Product erstarrt im Vacuum, schmilzt aber niedrig

¹⁾ Diese Berichte 31, 2244.

²⁾ Ann. d. Chem. 280, 126.

und ist, wie Einhorn und Willstätter berichten, ziemlich beständig gegen Permanganat bei Anwesenheit von Soda. Das Calciumsalz der Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure scheidet sich aus kochend gesättigter wässriger Lösung in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln aus und besass die von Einhorn und Willstätter beschriebene Zusammensetzung:

0.3007 g Sbst.: 0.0549 g H_2O (bei 130°). — 0.2980 g Sbst.: 0.0556 g H_2O (bei 130°). — 0.2434 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.0437 g CaO . — 0.2288 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.0399 g CaO .

$(C_8H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$. Ber. H_2O 18.47. Gef. 18.26, 18.66.
 $(C_8H_{11}O_2)_2Ca$. » Ca 12.57. » 12.83, 12.46.

Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamid.

Zur weiteren Charakterisirung und zur Analyse wurde die Säure nach Krafft und Stauffer in das Amid übergeführt, welches, einmal aus Wasser und einmal aus Sprit von 10 pCt. umkrystallisirt, rein war und den Schmelzpunkt 159° zeigte. Einhorn und Willstätter haben 158° und 160° gefunden.

0.1174 g Sbst.: 0.2965 g CO_2 , 0.0964 g H_2O . — 0.1481 g Sbst.: 0.3742 g CO_2 , 0.1270 g H_2O . — 0.1172 g Sbst.: 10.7 ccm N (18° , 757 mm). — 0.1120 g Sbst.: 10.0 ccm N (18° , 751 mm).

$C_8H_{13}ON$. Ber. C 68.98, H 9.43, N 10.09.
 Gef. » 68.88, 68.91, » 9.20, 9.61, » 10.56, 10.25.

Umlagerung in Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure.

Kocht man die ölige Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure oder ihr Amid 6 Stda. unter Rückfluss auf dem Wasserbad mit alkoholischer Kalilauge (25-proc.), verjagt hernach den Alkohol und trägt die wässrige Lösung in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure ein, so scheidet sich mit vorzüglicher Ausbeute eine krystallinische Säure aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 30-procent. Sprit bei $46-47^\circ$ schmilzt. Zur weiteren Reinigung wird sie in das Amid übergeführt, vom Schmp. $125-126^\circ$, der sich bei sechsmaligem Umkrystallisiren aus 10-procent. Sprit nicht änderte und ebensowenig auf Zumengen der gleichen Quantität Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureamid aus Korksäure. Der Körper ist also identisch mit letzterer Verbindung. Einhorn und Willstätter¹⁾ haben ebenfalls das Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamid (Schmp. 159°) umgelagert durch Kochen mit alkoholischem Kali in eine Säure vom Schmp. 48° , nur finden sie den Schmelzpunkt des zugehörigen Amides zu 134° ; darüber siehe weiter unten. Unser hier erhaltenes Amid vom Schmp. 126° ergab bei der Analyse die erwarteten Zahlen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 132.

0.0939 g Subst.: 0.2366 g CO₂, 0.0818 g H₂O. — 0.0786 g Subst.: 7.0 ccm N (15°, 761 mm).

C₈H₁₃ON. Ber. C 68.98, H 9.43, N 10.09.

Gef. » 68.72, » 9.77, » 10.50.

Bromcycloheptencarbonsäure und Brom.

Durch Eintropfen von 1 Mol.-Gew. Brom in die Eisessiglösung der Säure, wobei anfangs Entfärbung, aber keine Erwärmung oder Bromwasserstoffentwicklung auftritt, erhält man direct oder beim Anreiben des öligen Rückstandes mit Ameisensäure Krystalle, die, mehrmals aus kochender Ameisensäure umkrystallisirt, bei 161—162° schmelzen, nach der Analyse drei Bromatome aufweisen und in Soda gelöst gegen Permanganat beständig sind. Der Körper ist demnach als eine Tribromcycloheptencarbonsäure zu betrachten. Da der Schmelzpunkt so nahe dem Schmelzpunkt des Dihydrobromids der α -Isophenyllessigsäure (164°) liegt, so haben wir gleiche Theile beider Stoffe gemengt; der Schmelzpunkt wurde dadurch in der erwarteten Weise erniedrigt; beobachtet wurde bei 140° Beginn des Erweichens, bei 146° fast völliges, bei 152° vollständiges Schmelzen. Eine Brombestimmung in dem Tribromproduct ergab:

0.1519 g Subst.: 0.2254 g AgBr.

C₈H₁₁O₂Br₃. Ber. Br 63.29. Gef. Br 63.15.

Anhang: E. Buchner, Entgegnung an R. Willstätter.

Bezüglich des Schmelzpunktes des Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureamids 126° (im Vacuum getrocknet) bestehen Differenzen mit Hrn. Richard Willstätter, welcher denselben zu 134—135° bestimmt hat. In seiner letzten Mittheilung¹⁾ glaubt Hr. Willstätter den Unterschied durch eine Verunreinigung des einen Präparates erklären zu sollen. Er sucht jene Annahme wahrscheinlich zu machen durch den Hinweis auf das von mir beschriebene Cycloheptencarbonsäureamid, für welches ich nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 187—189° gefunden habe, obwohl die reine Substanz bei 193—195° schmilzt. Die Heranziehung dieses Beispiels ist vollkommen verfehlt; im einen Fall handelt es sich um Darstellung eines Amides aus reiner, krystallisirter Säure, der Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure, im anderen Fall um Darstellung aus einem öligen Rohproduct, aus welchem zuerst noch ein beigemengter, lactonsäureähnlicher Körper durch Auskrystallisiren möglichst entfernt werden musste; Hr. Willstätter scheint die Angaben darüber²⁾ nicht gelesen zu haben.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1638.

²⁾ Diese Berichte 31, 2244.

Der Schmelzpunkt meines Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureamides, hergestellt mittels reiner, mehrfach umkrystallisirter Säure (Schmp. 51—53°) aus Korksäure, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Ammoniakwasser, änderte sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus 10-proc. Sprit bei weiterem, dreimaligem Umkrystallisiren nicht mehr¹⁾. Das bei der Reaction entstehende Chlorammonium und Spuren von Nitril sind leicht durch einmaliges Krystallisiren zu entfernen; theilweise Umlagerungen in Isomere treten bei jenem vortrefflichen Verfahren zur Amidarstellung nicht ein. Trotzdem befindet Hr. Willstätter viermaliges Umkrystallisiren seines auf gleiche Weise bereiteten Amides nothwendig²⁾, was nur durch die Annahme erklärlich wird, dass ihm für die Ueberführung in Amid niemals reine Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure (seine Präparate schmolzen bei 48°, 47—50°, 45—49°, 49—51°) zur Verfügung stand. Wie oben bei der Reduction der Bromcycloheptencarbonsäure gezeigt wurde, treten bei Carbonsäuren des Kohlenstoffsiebenringes leicht anormale Reactionen auf; die Mutterlaugen sind also nur mit grösster Vorsicht zu verarbeiten, da sie häufig Gemenge von Isomeren enthalten werden. So gute Dienste die Amide zur Charakterisirung der einzelnen Säuren leisten, so ungeeignet sind sie zur Trennung von Isomeren, wohl in Folge ihrer geringen Löslichkeit.

Ausser dem früher beschriebenen Wege, welcher von Korksäure über Suberon und die durch Krystallisiren gereinigte Suberylglykolsäure zu Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure führt, sind oben noch zwei Bildungsweisen für diesen Körper beschrieben. Eine vierte Methode geht aus von der gut krystallisirten Dibromcycloheptencarbonsäure³⁾, dem Bromadditionsproduct der Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure, welche beim Kochen mit Natronlauge beide benachbarte Bromatome wieder abspaltet unter Regenerirung der Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure (Schmp. beobachtet 49—50°)⁴⁾. In allen Fällen wurde das Amid bereitet und der Schmelzpunkt zu 126° gefunden; jedesmal wurde das Amid mit dem aus Korksäure erhaltenen Cycloheptencarbonamid zu gleichen Theilen gemengt, wobei keine Veränderung des Schmelzpunktes constatirt werden konnte; für die Richtigkeit dieser Versuche kann ich persönlich einstehen.

Zur Erklärung der abweichenden Schmelzpunktsangabe des Hrn. Willstätter blieb immer noch die Möglichkeit, dass die von ihm untersuchte Säure eine andere Stellung der Doppelbindung oder eine

¹⁾ Diese Berichte 32, 706.

²⁾ Diese Berichte 31, 2506.

³⁾ Buchner und Jacobi, diese Berichte 31, 2008.

⁴⁾ Die frühere Annahme, diese Berichte 31, 2243, dass hierbei unter Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff eine Cycloheptadiëncarbonsäure entstehe, ist hierdurch widerlegt.

andere Configuration besitzt. Aber auch dies lässt sich nunmehr ausschliessen. Zunächst wurde das Calciumsalz der Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure aus Korksäure verglichen mit den genauen Angaben von Einhorn und Willstätter¹⁾ über das Calciumsalz der sog. Δ^1 -1.4-Aethylcyclopentencarbonsäure: es ergab sich vollständige Uebereinstimmung, was die Löslichkeitsverhältnisse und die Zusammensetzung betrifft. Das Salz ist in Wasser ziemlich löslich, in heissem nicht leichter als in kaltem und besitzt vier Moleküle Krystallwasser:

0.2920 g Sbst.: 0.0544 g H₂O (bei 120°). — 0.1927 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0347 g Ca O. — 0.2281 g Sbst (bei 120° getrocknet): 0.0409 g Ca O.

(C₈H₁₁O₂)₂Ca + 4H₂O. Ber. H₂O 18.47. Gef. 18.63.

(C₈H₁₁O₂)₂Ca. Ber. Ca 12.57. Gef. Ca 12.86, 12.81.

Die volle Identität meiner Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure mit der Säure von Einhorn und Willstätter ergibt sich aber mit Sicherheit daraus, dass die eine meiner Methoden zur Darstellung der Säure zusammenfällt mit einem von jenen Forschern betretenen Weg: Durch Kochen des Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamids, Schmp. 159°, mit alkoholischem Kali entsteht sowohl nach Einhorn und Willstätter²⁾ wie nach meinen Beobachtungen (siehe S. 688) die Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure.

Die Schmelzpunktsangabe des Hrn. Willstätter ist demnach unrichtig; der Schmp. 134° kommt dem Δ^1 -Cycloheptencarbonsäureamid nicht zu und wahrscheinlich keinem Isomeren. Es ist leicht, ein Amid vom Schmp. 134° oder einem ähnlichen und von der procentischen Zusammensetzung der Δ^1 -Säure zu erhalten, sobald man unreine Säuren oder Mutterlaugen verarbeitet; es handelt sich aber dann nicht um einen einheitlichen Körper, sondern um Gemenge, wie dies oben bei Aufarbeitung der Mutterlauge von der Reduction der Bromcycloheptencarbonsäure gezeigt wurde.

Da diese Angelegenheit für mich nunmehr völlig klar gelegt ist, werde ich auf etwaige weitere Aeusserungen des Hrn. Willstätter zu dieser Frage nicht mehr zurückkommen. Die falsche Schmelzpunktsangabe desselben hat grosse Arbeit verursacht, und sie allein hat verhindert, die Abbauproducte des Cocains schon im Februar 1898 mit aller Sicherheit als Cycloheptenderivate zu erkennen³⁾, drei Monate vor der ersten Mittheilung des Hrn. Willstätter⁴⁾.

1) Ann. d. Chem. 280, 139.

2) Ann. d. Chem. 280, 132.

3) Vergl. dazu: Buchner und Jacobi, diese Berichte 31, 400.

4) Ebenda 31, 1534.