

stoffatom entfernteren Carboxylgruppe sitzt. Dieses Verfahren erscheint dadurch gerechtfertigt, dass das Benzylamin auf Halogenbernsteinsäuren dem Ammoniak analog einwirkt. Für die Malamidssäuren aber wurde seiner Zeit (l. c.) die  $\beta$ -Stellung der Amidogruppe nachgewiesen.

Riga, Polytechnicum, den 29. April 1904.

### 320. Bruno Fels: Abkömmlinge der Chinolinsäure<sup>1)</sup>.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. Mai 1904.)

Aus der Reihe der Benzodiazine sind sämtliche vier Vertreter bekannt, die den Stickstoff in demselben Ringe enthalten, d. h. Phtalazin, Chinazolin, Cinnolin, Chinoxalin; dagegen kannte man von denjenigen Benzodiazinen, welche die beiden Stickstoffatome auf beide Ringe vertheilt enthalten, also durch Condensation zweier Pyridinkerne entstanden gedacht werden können, bis vor kurzem nur je ein Derivat des 1.6.<sup>2)</sup> und 1.8.<sup>3)</sup> Diazins.

In jüngster Zeit haben S. Gabriel und J. Colman unter Benutzung der Cinchomeronsäure eine Synthese von Derivaten des 2.7-Benzodiazins, von ihnen Copyrin<sup>4)</sup> benannt, ausgeführt.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Gabriel unternahm ich nun den Versuch, ausgehend von der der Cinchomeronsäure isomeren Chinolinsäure, Verbindungen zu synthetisiren, die sich entweder vom 1.6- oder 1.7-Benzodiazin ableiten mussten:



Für das zu Grunde liegende Benzodiazin bringe ich den Namen Chinopyrin in Vorschlag, der die Herkunft von der Chinolinsäure andeutet und damit jedenfalls zum Ausdruck bringt, dass das dieser Säure entstammende Stickstoffatom die 1-Stellung einnimmt.

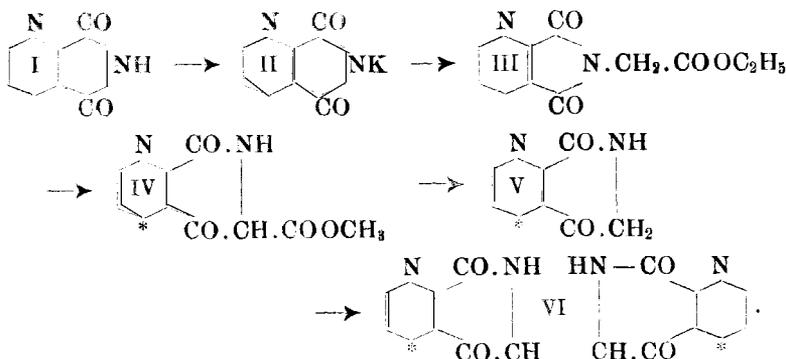
<sup>1)</sup> Inaug.-Dissertation, Berlin 1903.

<sup>2)</sup> Rosenheim und Tafel, diese Berichte 26, 1501 [1893].

<sup>3)</sup> A. Reissert, diese Berichte 26, 2138 [1893].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 1358 [1902].

Nachfolgende Tabelle enthält eine Uebersicht über die dargestellten Verbindungen:



Das Chinolinsäureimid-kalium (II), welches sich, bei 100<sup>o</sup> getrocknet, entgegen den Versuchsergebnissen von C. Engler<sup>1)</sup>, als wasserfrei erwies, lässt sich leicht mit Chlor- oder Brom-Essigsäure-äthylester umsetzen. Unter Austritt von Chlor- resp. Brom-Kalium erfolgt die Bildung von Chinolinyl-glycinester (III).

Einwirkung von Natriummethylat in holzgeistiger Lösung führte ihn in einen Abkömmling eines Benzodiazins über, den ich Dioxychinopyrin-carbonsäuremethylester (IV) nennen will.

Kocht man den Dioxychinopyrincarbonsäureester mit Jodwasserstoffsäure, so tritt nicht nur Verseifung ein, sondern es erfolgt gleichzeitig Kohlensäureabspaltung, wie dies nach den Erfahrungen beim Dioxycopyrincarbonester und dem Dioxisochinolincarbonester zu erwarten war, und es entsteht Dioxychinopyrin (V).

Für den Dioxychinopyrincarbonester und die aus diesem durch einfache Reactionen abgeleiteten Verbindungen kommen a priori zwei Constitutionsformeln in Betracht, die sich durch die Stellung der Stickstoffatome von einander unterscheiden im Sinne der Formeln:



d. h. statt der in obenstehender Tabelle aufgeführten Constitutionsformeln IV, V und VI sind auch solche in Betracht zu ziehen, welche das tertiäre Stickstoffatom an der durch \* markirten Stelle enthalten.

In der Copyrinreihe ist es S. Gabriel und J. Colman gelungen, eine Entscheidung zwischen zwei auch dort gegebenen Möglichkeiten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1789 [1894].

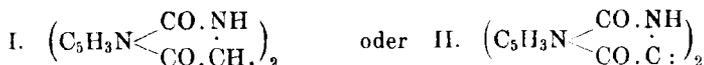
der Constitution durch Reduction des Dioxycopyrincarbonesters mittels Jodwasserstoffs herbeizuführen.

Meine Hoffnung, durch eine ähnliche Reaction die Constitution des Dioxychinopyrincarbonesters ermitteln zu können, erfüllte sich nicht, obgleich die Versuchsbedingungen vielfach variiert wurden; es liess sich ein Oxychinopyrin oder eine Aethylpyridincarbonensäure aus dem Reactionsproduct überhaupt nicht isoliren.

Während das Dioxychinopyrin beim Versuche, es zu reduciren, sich demnach abweichend verhält sowohl von dem Dioxyisochinolin, wie vom Dioxycopyrin, ist es wie diese durch Oxydationsmittel leicht in eine gefärbte Verbindung überzuführen.

Ich fand es vortheilhaft, die Oxydation des Dioxychinopyrins in ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd vorzunehmen.

Die Analysen des Chlorhydrats der neuen Verbindung gestatten keine sichere Entscheidung, ob das Oxydationsproduct aus 2 Molekeln Base unter Austritt von zwei oder vier Wasserstoffatomen entstanden ist, d. h., ob es die Formel



besitzt.

Die freie Farbbase, die vielleicht in der auf Zusatz von Natriumacetat zur Lösung des Chlorhydrats entstehenden tiefbraunschwarzen, flockigen Fällung vorliegt, lässt sich nicht in krystallisirtem Zustande erhalten. Selbst in Eisessig, Nitrobenzol und Anilin ist der Körper nicht merklich löslich.

### Experimentelles.

#### Chinolinsäureimid-kalium.

Bei der Darstellung der Chinolinsäure, ihres Anhydrids und Imids hielt ich mich im wesentlichen an die von Philips gegebene Vorschrift<sup>1)</sup>.

Das zusammengesinterte, graubraune Imid (23 g) wurde zur völligen Reinigung der Destillation in kleinen Portionen von etwa 0.2—0.3 g aus weiten Reagensgläsern unterworfen. Man erhielt es dabei ohne wesentlichen Verlust in hellgrauen bis farblosen Krusten, die sich mit Hilfe eines scharfkantigen Glasstabes unter gelindem Erwärmen leicht von den Wandungen entfernen liessen.

Zwecks Ueberführung in das Kaliumsalz wurde das Imid (10 g) fein gepulvert, in absolutem Alkohol (400 ccm) siedend heiss gelöst. Vor dem Zusatz der äquimolekularen Menge von frisch bereitetem,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 33; 288, 255.

alkoholischem Kali liess man die Imidlösung auf 40° erkalten. Das Chinolinsäureimidkalium fiel dann beim Umschütteln fast momentan in glänzenden, farblosen Krystallblättern aus. Das Ganze kühlte man in Eiswasser unter kräftiger Bewegung weiter bis auf 25°, worauf die Krystalle (8.5 g) möglichst rasch abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet wurden. Der Körper ist etwas hygroskopisch.

0.5436 g Sbst.: 0.2136 g KCl. — 0.3809 g Sbst.: 0.1536 g KCl.

$C_6H_3N(CO)_2NK$ . Ber. K 20.97. Gef. K 20.97, 21.16.

Aus den von den Krystallen entfallenen alkoholischen Mutterlaugen wird der Rest der Chinolinsäure zurückgewonnen.

### Chinolinyl-glycinester.

Zur Ueberführung in die Glykocollverbindung rührt man je 5 g Chinolinsäureimidkalium und Chloressigester mit einem Thermometer in einem Reagensglase gut durcheinander und erwärmt darauf in einem Xylolbade (140°). Nach 3—5 Minuten verschwinden die Blättchen, die Masse kocht lebhaft auf unter Selbsterwärmung bis auf ca. 170—180°. Im ganzen erforderte der Process etwa 10—15 Minuten. Nahm man das Erwärmen im Toluolbade (110°) vor, so verlossen bis zum Reactionsbeginn ca. 8 Minuten. In das dunkelbraune, dünnflüssige Product führte man einen an seinem Ende breitgedrückten Glasstab ein, mit welchem es nach dem Erhärten leicht aus dem wieder angewärmten Reagensrohr gezogen werden konnte. Von überschüssigem Ester wurde das Product durch Zerdrücken auf Thon befreit.

In Ligroin ist der Chinolinylglycinester weit schwerer löslich als die entsprechende Cinchomeronylverbindung; 1 g der Ersteren braucht nämlich ca. 420 ccm Ligroin. Man thut daher besser, die Reinigung des Esters durch Lösen in 25 Theilen Wasser vorzunehmen. Aus der siedend heissen Lösung krystallisirt er in glänzenden, cremefarbenen, langgestreckten, rechteckigen Blättchen oder in langen, gestreiften Nadeln. Die Krystalle werden abgesaugt und kalt mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 3.8 g. Der Chinolinylglycinester sintert bei 120° und schmilzt bei 122°. Zur Analyse wurde er mehrmals bis zur Entfärbung aus Wasser umkrystallisirt und dann bei 100° getrocknet.

0.1404 g Sbst.: 0.2878 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O. — 0.1225 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O_4$ . Ber. C 56.41, H 4.27, N 11.97.

Gef. » 55.91, » 4.56, » 11.68.

Ich versuchte, durch Benutzung von bromessigsäurem Aethyl zu besseren Ausbeuten zu gelangen. In der That begann jetzt die Reaction bereits bei 75°, doch war die Ausbeute nicht grösser. Trotzdem schien es bequemer mit dem Bromester zu arbeiten, da das

Xylolbad entbehrlich wurde, und die Operation im Wasserbade innerhalb von 10 Minuten auszuführen war.

Der Chinolinylglycinester löst sich beim Erwärmen leicht in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol und Essigester. Er krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln; von Aceton, Chloroform und Benzol wird er leicht, von Ligroin schwer, fast garnicht von Petroläther aufgenommen.

#### Dioxy-chinopyrin-carbonsaures Methyl.

Eine warme Lösung von 2 g des Aethylesters in 8 ccm Methylalkohol vermischte man mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 16 ccm Methylalkohol und erwärmte die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit in einer verschraubbaren Druckflasche oder auch im Rohr  $\frac{3}{4}$  Stunden im Wasserbade. Bereits nach etwa fünf Minuten gestand sie zu einer mahagonibraunen, gelatinösen Masse, die das in Methylalkohol schwerlösliche Natriumsalz des neuen Esters darstellte.

Sie wurde mit 90 ccm einer warmen, 10-procentigen Oxalsäurelösung gut verrührt, bis die gallertartigen Klumpen vollständig verschwunden waren. Das sofort als schweres Krystallmehl ausgeschiedene Oxalat wurde nach völligem Erkalten abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und noch feucht mit 250 ccm ca. 70° warmen Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Natriumacetatlösung kräftig geschüttelt. Dabei geht ein Theil der körnigen Krystalle mit gelber Farbe in Lösung, fällt aber bald oxalsäurefrei in schwach gelblichen, langen Fasern wieder aus. Auch der nicht gelöste Antheil des Oxalats fällt der hydrolytischen Spaltung anheim.

Das Ungelöste wird abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und zur völligen Reinigung aus Wasser umkrystallisirt; 0.25 g erfordern zur Lösung etwa 12 ccm Wasser. Beim Abkühlen schoss der neue Methylester in langen, flachen, an den Enden abgestumpften Nadeln von silbergrauer Farbe an. Beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum oder beim Erwärmen auf 100° verlieren die Krystalle ihren Glanz.

Die Ausbeute am Methylester belief sich auf 80 pCt.

Im Capillarrohr erhitzt, färben sie sich bei etwa 180–190° gelb bis olivgrün, weiterhin braun, bei 200° schwarzbraun und schmelzen schliesslich bei 203–205° unter lebhaftem Aufschäumen und völliger Verkohlung.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 60° getrocknet.

0.1407 g Sbst.: 0.2788 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O. — 0.1174 g Sbst.: 13 ccm N (16°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 54.55, H 3.64, N 12.73.

Gef. » 54.04, » 3.58, » 12.77.

Der Ester löst sich in fixem und kohlen saurem Alkali leicht mit schwefelgelber Farbe auf; aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure ein gelbes Chlorhydrat, das bei Ueberschuss an Säure wieder in Lösung geht. Auch in Ammoniak ist er löslich, fällt aber beim Kochen unverändert wieder aus, indem Ammoniak entweicht.

#### Dioxy-chinopyrin.

Die Verseifung und Entcarboxylierung des dioxychinopyrincarbonsauren Methyls gelingt leicht durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure.

4 g des Esters werden mit 20 ccm farbloser Säure vom Sdp. 127°  $\frac{3}{4}$  Stunden am Rückflussrohr erhitzt. Es entsteht zunächst eine gelbe Paste; unter Aufschäumen entweicht Kohlensäure und Jodmethyl, und bald beginnt die purpurrote Lösung, das Jodhydrat der neuen Verbindung in orangerothern, glitzernden, körnigen, keilförmigen Krystallen auszuscheiden, deren Menge sich beim völligen Erkalten nicht unbedeutlich vermehrt. Die Krystalle werden auf einem Platinconus über Asbest scharf abgesaugt, in 50 ccm heissen Wassers gelöst und die orangegelbe Lösung nach dem Abkühlen auf etwa 30° mit 10 ccm einer 45-procentigen Natriumacetatlösung versetzt. Dabei tritt ein Farbumschlag nach hellgelb ein. Nach kurzer Zeit schießt die neue Substanz in hellschwefelgelben, zu dichten kugeligen Gebilden zusammengelegerten Nadelchen an, die bald die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllen. Nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser werden sie zuerst über Schwefelsäure, sodann bei 60° bis zur Constanz getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 55 pCt. des angewandten Methylesters.

Versuchte man, das Dioxychinopyrin aus Wasser umzukrystallisiren, so färbte sich die Lösung infolge der oxydirenden Wirkung des Luftsauerstoffs braun.

Damit man ohne Krystallisiren sofort möglichst reine Analysensubstanz gewinnt, ist daher die Verwendung eines reinen Methylesters erforderlich.

Die Kohlenstoffwerthe stimmen aber trotzdem nicht sehr genau mit der Berechnung überein, doch wird die Formel durch die Analyse von Salzen des weiteren sichergestellt.

0.1298 g Sbst.: 0.2747 g CO<sub>2</sub>, 0.0455 g H<sub>2</sub>O. — 0.1197 g Sbst.: 18 ccm N (17°, 773 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 59.26, H 3.70, N 17.32.  
Gef. » 57.72, » 3.89, » 17.74.

Auf dem Uhrglase rasch erhitzt, schmilzt das Dioxychinopyrin unter Ausstossung eines gelben Rauches zu einer braunen Flüssigkeit. Unterbricht man in dem Augenblick des Schmelzens das Erhitzen, so lässt sich deutlich das Aufwirbeln goldglänzender Flittern beobachten,

während der Rückstand auf dem Uhrglase zu langen, strahlenförmig emporragenden, gelben Nadeln und gefiederten Spitzen erstarrt.

Im Capillarrohr färbt es sich von etwa 225° an braungelb, gegen 245° dunkelviolettbraun, jedoch ohne sichtbare Schmelzung.

Die Base wird nicht nur von verdünnten Säuren, sondern auch von fixem und kohlen saurem Alkali, sowie von Ammoniak leicht aufgenommen. Die Färbungen der Lösung variiren von hellgelb über orange bis braungelb.

Das Chlorhydrat der Base fällt aus der stark salzsauren Lösung in chromgelben, magnetnadelförmigen Kryställchen aus.

Das Jodhydrat erhält man beim Umkrystallisiren aus Wasser in glänzenden, hellorangerothern Prismen, deren Längsschnitte langgestreckte Sechsecke darstellen, mit je zwei gegenüberliegenden gleichlangen und parallelen Seiten.

In der verdünnt salzsauren Lösung erzeugt Chlorgold eine röthliche Fällung von vielfach verästelten Nadelbüscheln. Aus der heissen, concentrirt-salzsauren Lösung schießt das Platindoppelsalz beim Abkühlen in mahagonibraunen, lanzettlichen, quer- und längs-gefurchten Krystallen an, deren Aussehen lebhaft an Maiskolben erinnert. Beim Trocknen im Dampfbade verändert das Salz seine Farbe nur wenig; bei ca. 225° wird sie schwarzbraun, dann graphitschwarz, ohne dass bis 285° eine sichtbare Schmelzung wahrgenommen werden konnte.

Das Pikrat erhält man aus der verdünnten Lösung des Chlorhydrats bei gewöhnlicher Temperatur in hell orangegelben, kleinen Krystallen; sie sind in stark verdünnter Salzsäure bei weitem löslicher als in reinem Wasser und krystallisiren aus ersterer in goldglänzenden, flachen Nadeln, Ruthenbündeln und gezähnten Blättchen, die sich bei 100° dunkler färben; im Capillarrohr sintern sie bei 202° unter Bräunung und schmelzen bei 205° zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, die sich nach wenigen Augenblicken unter starker Gasentwicklung und weiterer Verfärbung zersetzt. Das Pikrat wurde im Vacuum über Schwefelsäure, dann bis zur Constanz bei 60° getrocknet.

Chloroplatinat  $(C_8H_6N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ :

0.1254 g Sbst.: 0.0331 g Pt.

Ber. Pt 26.47. Gef. Pt 26.39.

Pikrat  $(C_8H_6N_2O_2)C_6H_3N_3O_7$ :

0.1476 g Sbst.: 0.2314 g  $CO_2$ , 0.0336 g  $H_2O$ .

Ber. C 42.97, H 2.30.

Gef. » 42.76, » 2.53.

#### Oxydation des Dioxy-chinopyrins.

Die Oxydation des Dioxychinopyrins findet in alkoholischer Lösung bereits durch den Luftsauerstoff statt. Wie bereits oben an-

geführt, löst sich das Dioxychinopyrin in Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht mit orange-gelber Farbe. Sehr bald scheiden sich leuchtend braunrothe Flocken (Kaliumsalz) aus, und die Lösung überzieht sich mit einer feinen, in der Durchsicht carminroth erscheinenden, in reflectirtem Licht goldig grünschimmernden Haut. Durch Umrühren und gelindes Erwärmen kann der Oxydationsprocess beschleunigt werden, am wirksamsten aber unter Zuhilfenahme von Oxydationsmitteln wie Persulfat, Wasserstoffsperoxyd oder dergl. Bei Anwendung eines Ueberschusses jener Oxydationsmittel in alkalischer Lösung werden die braunrothen Flocken des Kaliumsalzes unter fast völliger Entfärbung gelöst.

Die gefärbte Verbindung löst sich leicht in verdünnter Salzsäure mit purpurrother Farbe. Nach längerem Reiben schießt dann ein Chlorhydrat in goldglitzernden, granatrothen, langgestreckten, sechsseitigen Blättchen an. In der Wärme hellt sich die Lösung auf und lässt nach genügendem Concentriren das in Nadeln krystallisirende, ziegelrothe Chlorhydrat fallen. Ob beide Krystallisationen mit einander identisch sind, vermochte ich aus Materialmangel nicht festzustellen.

Aus der stark salzsauren Lösung fällt das Platindoppelsalz in bordeauxrothen Nadeln, das Goldsalz in feinen, glitzernden, chokoladefarbigen Kryställchen.

Zur Darstellung grösserer Mengen des obigen Oxydationsproductes wurden vergleichende Versuche angestellt; wobei sich schliesslich folgendes Verfahren am zweckmässigsten erwies:

1 g Dioxychinopyrin wurde mit 12.5 ccm wässrigem, 2-procentigem Ammoniak aufgeköcht und zur heissen Lösung 2.5 ccm einer 2.6-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung hinzugefügt. Die tiefbraunrothe Flüssigkeit engte man bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs ein. Die anfangs violett gefärbten, während des Concentrirens ausgeschiedenen Flocken nahmen dabei mehr und mehr eine braune Färbung an. Darauf wurde mit einem Gemisch von 5 ccm rauchender Salzsäure und 2 ccm Wasser angesäuert, die purpurrothe Lösung heiss filtrirt und eingedampft bis auf ca. 6 ccm. Schon während des Kochens hatten sich beträchtliche Mengen Chlorhydrat in orangerothen Nadeln ausgeschieden, die sich beim Abkühlen noch vermehrten. Schliesslich gestand das Ganze zu einem ziegelrothen Krystallbrei, der auf Thon abgesaugt und mit concentrirter Salzsäure gedeckt wurde. Die Ausbeute erreichte bisweilen 70 pCt. Umkrystallisiren erfolgte aus concentrirter Salzsäure. Bei 100° verlor das zuvor auf Thon über Natronkalk getrocknete Chlorhydrat beständig an Gewicht, während seine leuchtendrothe Farbe in ein mattes Rothbraun überging. Das Trocknen musste daher im Vacuum über Natronkalk bis zur Constanz vorgenommen werden.

Die erhaltenen Analysenzahlen lassen nicht mit Sicherheit entscheiden, ob in dem Chlorhydrat ein Körper der Formel  $C_{16}H_8N_4O_4 \cdot 2HCl$  oder  $C_{16}H_8N_4O_4 \cdot 2HCl$  vorliegt, mit anderen Worten, ob aus je einer Molekel Dioxychinopyrin ein oder zwei Wasserstoffatome wegoxydirt worden sind.

0.1502 g Subst.: 0.2593 g  $CO_2$ , 0.0463 g  $H_2O$ . -- 0.2278 g Subst.: 0.1672 g  $AgCl$ .

$C_{16}H_8N_4O_4 \cdot 2HCl$ . Ber. C 48.86, H 2.55, Cl 18.07.

$C_{16}H_{10}N_4O_4 \cdot 2HCl$ . Ber. » 48.61, » 3.04, » 17.97.

Gef. » 47.08, » 3.43, » 18.15.

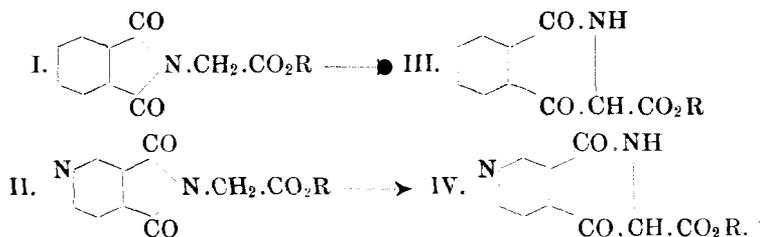
Der gefundene Wasserstoffgehalt spricht allerdings mehr für die wasserstoffreichere Formel, wie auch von Gabriel und Colman<sup>1)</sup> für das aus Cinchomeronsäure erhaltene analoge Product Zahlen gefunden worden sind, die besser auf die wasserstoffreichere Verbindung stimmen. Die Schwierigkeit, das nöthige Material zu beschaffen, hat mich leider verhindert, eine unzweideutige Entscheidung zwischen den Formeln herbeizuführen.

### 321. Bruno Fels: Abkömmlinge der Cinchomeronsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. Mai 1904.)

Dass die Cinchomeronsäure als eine Ortho-Dicarbonsäure in ihren Reactionen der bekanntesten Ortho-Dicarbonsäure, d. i. Phtalsäure, folgt, haben u. A. letzthin S. Gabriel und J. Colman<sup>2)</sup> constatirt, indem sie zeigten, dass Cinchomeronylglycinester (II) gleich dem Phtalylglycinester (I) durch Natriumalkylat in ein bicyclisches Gebilde Dioxycopyrincarbonester (IV), welcher dem Dioxysisochinolincarbonester (III) entspricht, umgelagert wird:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1366 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1358, 2331 [1902].