





Irvine<sup>1)</sup> aus Tetramethylglucose durch Erhitzen der benzolischen Lösung mit wenig Salzsäure auf 105—115° ein Octamethylglucosidoglycosid als destillierbaren Sirup erhalten, welcher die Fehlingsche Lösung nicht reduziert, aber durch Säuren und Emulsin in Tetramethylglucose zurückverwandelt wird. Leider lassen sich die Methylgruppen nicht entfernen, so daß die Resultate von Purdie und Irvine trotz ihres erheblichen theoretischen Interesses für die Synthese von Disacchariden keine praktische Bedeutung haben.

Tetraacetyl-*d*-glucose,  $C_6H_8O_6(C_2H_5O)_4$ .

Zur Darstellung der Tetraacetylglucose schlägt man am besten folgenden Weg ein:

20 g Acetobromglucose, die aus absolutem Äther umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Natronkalk völlig getrocknet ist, werden in 100 ccm absolutem, über Natrium getrocknetem Äther in einer gewöhnlichen Flasche gelöst. Nachdem 10 g frisch gefälltes, mit Alkohol und Äther gewaschenes und im Vakuum völlig getrocknetes Silbercarbonat zugefügt sind, läßt man zu der Mischung aus einer kleinen Pipette 0.30 ccm Wasser hinzutropfen und schüttelt kräftig um. Nach wenigen Augenblicken beginnt eine lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd, so daß der Stopfen wiederholt gelüftet werden muß. Gleichzeitig erwärmt sich der Äther und man muß Sorge tragen, daß die Flüssigkeit beim Öffnen des Stopfens nicht herausspritzt. Nach etwa einer halben Stunde beginnt die Ausscheidung von krystallinischer Tetraacetylglucose, die bald die Flüssigkeit breiartig erfüllt. Man schüttelt noch einige Zeit weiter, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, läßt 1 Stunde in Eis stehen, saugt dann das Gemenge von Krystallen und Silbersalzen scharf ab und wäscht mit wenig kaltem Äther. Die Mutterlauge hinterläßt beim Verdampfen einen dicken, fast farblosen Sirup, der in kaltem Wasser schwer löslich ist und Fehlingsche Lösung stark reduziert. Wir vermuten, daß er die nach der Theorie mögliche stereoisomere Tetraacetylglucose in großer Menge enthält. Außerdem findet sich darin, wie unten näher beschrieben ist, etwas Octacetylisotrehalose. Zur Trennung der Tetraacetylglucose von den Silberniederschlägen digeriert man die Masse mit 500 ccm warmem, absolutem Äther, wobei die Tetraacetylglucose in Lösung geht.

Man filtriert und dampft die ätherische Lösung auf dem Wasserbade bis auf  $\frac{1}{10}$  des Volumens ein, wobei sich schon ein großer Teil der Tetraacetylglucose krystallinisch abscheidet. Die Mutterlauge gibt

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 87, 1022 [1905].

bei weiterem Verdampfen eine zweite Krystallisation. Die meist aus langen, rechteckigen Prismen bestehende Krystallmasse wird mit wenig Äther gewaschen. Die Ausbeute an dem fast völlig reinen Präparat betrug gewöhnlich 4 g, d. h. 20% des angewandten Bromkörpers oder 24% der Theorie.

Zur Analyse wurde noch einmal in derselben Weise aus Äther umgelöst und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2021 g Stbst. gaben 0.1047 g Wasser und 0.3569 g Kohlendioxyd.

$C_{14}H_{20}O_{10}$  (348.15). Ber. C 48.25, H 5.79.

Gef. » 48.16, » 5.80.

Bei der optischen Bestimmung zeigte die Substanz Multirotation. Eine alkoholische Lösung von 0.2521 g zu 4.4480 g gelöst, die das spez. Gewicht  $d^{20} = 0.8043$  hatte, drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und  $22^{\circ}$

nach 10 Minuten	+ 0.10 <sup>o</sup>	nach 23 Stunden	+ 3.33 <sup>o</sup>
» 30 »	+ 0.20 <sup>o</sup>	» 38 »	+ 3.77 <sup>o</sup>
» 60 »	+ 0.36 <sup>o</sup>	» 40 »	+ 3.75 <sup>o</sup>
» 15 Stunden	+ 2.66 <sup>o</sup>	» 44 »	+ 3.77 <sup>o</sup>
» 20 »	+ 3.04 <sup>o</sup>		

Auf spezifische Drehung berechnet, liegen die Werte zwischen  $+2.19^{\circ}$  und  $+82.7^{\circ}$ . Auch in wässriger Lösung wurde eine Zunahme der Drehung beobachtet. Zu diesem Zwecke muß man jedoch die Substanz in heißem Wasser lösen, wodurch auch die Anfangsdrehung gleich recht beträchtlich wird. Die Enddrehung trat schon nach 15 Stunden ein, war aber geringer, als die in alkoholischer Lösung beobachtete.

Die Tetraacetylglucose schmilzt im Capillarrohr bei  $117^{\circ}$  (korr.  $118^{\circ}$ ) zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich unter Abspaltung von Essigsäure und Braunfärbung. In kaltem Wasser löst sie sich recht schwer, in kochendem Wasser schmilzt sie und löst sich in großer Menge, krystallisiert aber beim Erkalten nicht wieder aus, da die Umwandlung in die isomere Form rasch erfolgt. Daß keine Verseifung stattfindet, erkennt man daraus, daß die Lösung nach wie vor neutral reagiert. In Alkohol löst sie sich besonders in der Wärme leicht und krystallisiert aus konzentrierten Lösungen, die frisch hergestellt sind, bei rascher Abkühlung in reichlicher Menge wieder aus. Steht die Lösung jedoch längere Zeit, so tritt auch hier der erwähnten Umlagerung halber keine Krystallisation mehr ein. Zur Lösung in Äther sind bei gewöhnlicher Temperatur etwa 90 Volumteile nötig. Mit Benzol lassen sich  $1\frac{1}{2}$ —2-prozentige Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur herstellen.

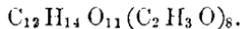
In verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz spielend, anscheinend unter Bildung von Salzen, auf. Es tritt jedoch Gelbfärbung

ein, und beim Ansäuern scheidet sich keine Tetraacetylglucose mehr aus. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme stark reduziert und das molekulare Reduktionsvermögen ist ebenso groß, wie das der Glucose.

0.141 g Tetraacetylglucose wurden in 10.0 ccm Wasser heiß gelöst und die erkaltete Lösung titriert. Verbraucht 14.5 ccm Fehlingsche Lösung. Das entspricht 0.0725 g Traubenzucker, während die Umrechnung der angewandten Tetraacetylglucose 0.0729 g ergibt.

Schließlich bemerken wir, daß unsere Tetraacetylglucose sicher verschieden ist von den schlecht charakterisierten Produkten, die unter dem gleichen Namen früher beschrieben worden sind. (Vergl. von Lippmann, Chemie der Zuckerarten, Bd. I, 455 oder Chemikerzeitung **32**, 365 [1908]).

#### Octacetylderivate der neuen Disaccharide,



Für ihre Gewinnung kann die ätherische Mutterlauge dienen, die bei der Herstellung der Tetraacetylglucose verbleibt. Die Ausbeute beträgt aber nur 5% des angewandten Bromkörpers. Bessere Resultate erhält man nach folgender Vorschrift. 20 g Acetobromglucose werden in 100 ccm Äther gelöst und 10 g Silbercarbonat hinzugefügt. Alle drei Agenzien sind, wie bei der Darstellung der Tetraacetylglucose, vorher von Wasser möglichst zu befreien. Man fügt nun 0.06 ccm Wasser hinzu und schüttelt auf der Maschine eine halbe Stunde. Dann gibt man wieder dieselbe Menge Wasser hinzu, schüttelt und wiederholt diese Operation im ganzen fünfmal. Schließlich wird noch zwei Stunden geschüttelt. Im allgemeinen ist nun die Acetobromglucose verschwunden; sollte noch eine geringe Menge vorhanden sein, so schüttelt man noch eine Stunde unter Hinzufügung eines Tropfen Wasser. Zur Prüfung auf unveränderte Acetobromglucose verdunstet man eine Probe der ätherischen Lösung (0.2 ccm) durch einen Luftstrom, kocht den zurückbleibenden Sirup mit Wasser (1—2 ccm) auf und fügt zu der erkalteten Lösung Salpetersäure und Silbernitrat. Hierbei tritt keine Trübung ein, wenn alle Acetobromglucose verbraucht ist. Beim Kochen der salpetersauren Lösung dagegen erscheint gewöhnlich noch eine leichte Trübung von Halogensilber, die aber von Verunreinigungen der Acetobromglucose herrührt und vernachlässigt werden kann. Die völlige Umsetzung der Acetobromglucose ist aber unbedingt nötig, da sonst bei der folgenden Anarbeitung mit Wasser Bromwasserstoff entstehen würde, der die Acetylderivate der Disaccharide hydrolysiert. Die ätherische Lösung, aus der sich auch bei längerem Stehen keine Tetraacetylglucose abscheidet, wird von den Silberniederschlägen abfiltriert und unter ver-

mindertem Druck verdampft. Der zurückbleibende Sirup wird im selben Kolben mit 200 ccm kochendem Wasser übergossen und die Flüssigkeit unter weiterem Erhitzen einige Augenblicke kräftig durchgeschüttelt, wobei die Hauptmenge in Lösung geht. Man gießt nun die ganze Masse in einen Erlenmeyerschen Kolben, spült mit wenig kochendem Wasser nach und läßt in Eis unter häufigem Umschütteln und Rühren erkalten. Hierbei erstarrt der ungelöst gebliebene Sirup zu einer spröden Masse, und die wäßrige Flüssigkeit klärt sich unter Abscheidung von weißen Flocken. Nach einstündigem Stehen filtriert man die eiskalte Flüssigkeit auf einer Nutsche und bringt den bei gewöhnlicher Temperatur wieder erweichenden Rückstand in denselben Kolben zurück. Man übergießt nun mit 150 ccm kochendem Wasser, läßt unter kräftigem Rühren einige Augenblicke sieden und dann wieder in Eis erkalten. Der ausgeschiedene Körper, der nun auch bei gewöhnlicher Temperatur hart und pulverisierbar ist, wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 2.1 g, d. h. 10.5% der angewandten Acetobromglucose oder 13% der Theorie. Zur Reinigung löst man in wenig Alkohol und fällt mit Wasser in der Kälte, wobei sich der Körper zuerst ölig, nach einigem Rühren aber in weißen, amorphen Flocken abscheidet.

Zur Analyse wurde noch einmal aus Alkohol und Wasser umgelöst und die exsiccator-trockne Substanz bei 70° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei aber nur ein sehr geringer Gewichtsverlust eintrat.

0.2020 g Sbst.: 0.1023 g H<sub>2</sub>O, 0.3675 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>19</sub> (678.29). Ber. C 49.54, H 5.65.

Gef. » 49.62, » 5.67.

In Benzollösung wurden zwei Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt.

0.2472 g Sbst., in 7.75 g Benzol gelöst:  $\lambda = 0.204^\circ$ . — 0.1958 g Sbst., in 9.3 g Benzol gelöst:  $\lambda = 0.146^\circ$ ,  $K = 5100$ .

Mol.-Gew. Ber. 678. Gef. 797, 735.

Die optische Bestimmung wurde ebenfalls in Benzollösung ausgeführt.

0.1180 g Sbst. Gesamtgewicht 2.5490 g.  $d^{20} = 0.8880$ . Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° und Natriumlicht 1.28° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = +31.1^\circ.$$

Die optische Bestimmung eines Präparats einer anderen Darstellung ergab folgenden Wert:

0.2164 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 4.3824 g.  $d^{20} = 0.8890$ . Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° und Natriumlicht 1.35° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = +30.8^\circ.$$

Im Capillarrohr erhitzt, begann das Präparat bei 80° zu erweichen und war bei 115° zu einem dicken Sirup geschmolzen, der

bei weiterem Erhitzen allmählich dünner wurde und sich gegen 240° zersetzte.

In Wasser löste es sich selbst in der Hitze sehr schwer, dagegen in Alkohol, Benzol und Äther schon in der Kälte ziemlich leicht. Schwerlöslich in Petroläther, durch den es aus seinen Lösungen in Benzol sirupförmig gefällt wird. Fehlingsche Lösung wird nur sehr schwach reduziert. Bei wiederholter Reinigung des Präparats verschwindet die Reduktionskraft fast völlig.

Läßt man die wäßrigen Mutterlaugen, die bei der Isolierung des soeben besprochenen amorphen Acetylkörpers resultieren, einige Zeit im Eisschrank stehen, so krystallisiert langsam die

#### Octacetyl-isotrehalose

in sehr feinen, biegsamen Nadelchen. Nach zwei Tagen ist die Krystallisation in der Hauptsache beendet. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 100°. Die Ausbeute betrug bisher nur 0.5—1% der angewandten Acetobromglucose. Doch ist das Produkt nahezu rein.

Zur Analyse wurde aus der 50-fachen Menge heißem, absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet, wobei jedoch kaum Gewichtsverlust eintrat.

0.1430 g Sbst.: 0.0749 g H<sub>2</sub>O, 0.2600 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub> (678.29). Ber. C 49.54, H 5.65.

Gef. » 49.59, » 5.86.

Das Molekulargewicht wurde in Benzollösung bestimmt.

0.1234 g Sbst. in 9.4 g Benzol:  $\mathcal{A} = 0.107^\circ$ . — 0.2556 g Sbst. in 12.95 g Benzol:  $\mathcal{A} = 0.160^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 678. Gef. 626, 629.

Die optische Bestimmung wurde ebenfalls in Benzollösung vorgenommen.

0.1000 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 4.5064 g.  $d^{20} = 0.8890$ . Drehung bei 22° und Natriumlicht im 1 dm-Rohr 0.335° nach links. Mithin:

$$[\alpha]_D^{22} = -17.2^\circ.$$

Die Substanz schmilzt im Capillarrohr bei 178° (korr. 181°) zu einer farblosen Flüssigkeit. In Wasser ist sie auch in der Wärme so gut wie unlöslich. In Alkohol löst sie sich in der Wärme recht leicht. In der Kälte krystallisiert jedoch auch aus einer 2-prozentigen Lösung die Hauptmenge wieder aus. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als äußerst feine, lange, biegsame Nadelchen. In Benzol löst sie sich ziemlich leicht, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther. Fehlingsche Lösung wird gar nicht reduziert.

## Bildung der Octacetylderivate aus Tetraacetylglucose.

Löst man 1 Teil Tetraacetylglucose in 15 Teilen Chloroform, gibt  $\frac{1}{2}$  Teil Phosphorpentoxyd hinzu und schüttelt 15 Stdn. auf der Maschine, so färbt sich das Pentoxyd gelblich und wird teigig, während die Flüssigkeit ganz farblos bleibt. Beim Verdampfen des abfiltrierten Chloroforms unter geringem Druck bleibt ein Sirup, der in der oben für die Gewinnung der Octacetylderivate beschriebenen Weise mit heißem Wasser behandelt wird. Man gewinnt auf diese Art ein amorphes Produkt in einer Ausbeute von etwa 5 %, das in seinen äußeren Eigenschaften dem amorphen Octacetylderivat durchaus gleicht. Allerdings hat die Analyse keine genau stimmenden Zahlen gegeben.

0.1086 g Sbst. gaben 0.0533 g Wasser und 0.2008 g Kohlendioxyd.

$C_{23}H_{38}O_{19}$  (678.29). Ber. C 49.54, H 5.65.

Gef. » 50.43, » 5.49.

Aus den wäßrigen Mutterlaugen krystallisiert in einer Ausbeute von etwa 2 % die eben beschriebene Octacetyl-isotrehalose vom Schmp.  $178^{\circ}$  aus. Die Identität mit dem aus Acetobromglucose gewonnenen Produkt wurde nicht allein durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch die optische Bestimmung in Benzollösung festgestellt.

0.0390 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.7525 g.  $d^{20} = 0.8800$ , Drehung im 1 dm-Rohr bei  $22^{\circ}$  und Natriumlicht  $0.33^{\circ}$  nach links. Mithin:

$$[\alpha]_D^{22} = -16.9^{\circ}.$$

Isotrehalose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

1 g der krystallisierten Acetylverbindung vom Schmp.  $178^{\circ}$  (korr.  $181^{\circ}$ ) wurde mit 4 g Barythydrat, die in 60 ccm Wasser gelöst waren, bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stdn. geschüttelt, wobei völlige Lösung eintrat. Nachdem die Flüssigkeit in Eiswasser abgekühlt war, wurde der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure gefällt. Auf einem mit geglühter Kieselgur gedichteten Filter ließ sich das sehr fein ausgefallene schwefelsaure Barium gut absaugen. Die klare, essigsäure Flüssigkeit wurde nun bei einem Druck von 8—10 mm und einer Innentemperatur von 15— $20^{\circ}$  verdampft. Es hinterblieb ein dünner Sirup, dem noch Essigsäure anhaftete. Er wurde in wenig trockenem Methylalkohol gelöst und viel Äther zugegeben. Dabei fiel der Zucker in weißen amorphen Flocken aus. Die abgesaugte und mit Äther gewaschene Masse war hygroskopisch und wurde deshalb sofort in den Vacuumexsiccator gebracht.

Die Ausbeute betrug 0.4 g oder 77 % der Theorie. Das Präparat war jedoch nicht völlig aschefrei. Der Grund dafür liegt darin,

daß die Fällung des Barythydrats in der Kälte vorgenommen und jeder Überschuß von Schwefelsäure peinlichst vermieden wurde.

Zur Analyse trockneten wir im Vacuum je  $\frac{1}{2}$  Std. bei 50, 70 und 100°. Das Gewicht blieb dann konstant.

0.1304 g Sbst. gaben 0.0786 g Wasser und 0.1991 g Kohlendioxyd.

$C_{12}H_{22}O_{11}$  (342.17). Ber. C 42.08, H 6.48.

Gef. » 41.64, » 6.74.

Für die optische Bestimmung diente die wäßrige Lösung. 0.1097 g Sbst. (wie gewöhnlich getrocknet). Gesamtgewicht der Lösung 4.1456 g.  $d^{20} = 1.007$ . Drehung im 1 dm-Rohr bei 23° und Natriumlicht 1.05° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{23} = -39.4^\circ (\pm 0.1).$$

Nach 24 Stunden war keine Änderung der Drehung wahrnehmbar.

Der Zucker ist ein farbloses, amorphes, hygroskopisches Pulver, in Wasser äußerst leicht, in Methylalkohol leicht, in Äthylalkohol sehr schwer löslich und in Äther unlöslich. Er reduziert die Fehlingsche Lösung beim kurzen Kochen gar nicht.

Durch Säuren wird er in der Siedehitze leicht hydrolysiert. Eine 1-prozentige Lösung des Zuckers in 10-prozentiger Salzsäure wurde am Rückflußkühler eine Stunde im Sieden gehalten. Die Titration mit Fehlingscher Lösung ergab, daß 90 % des Zuckers in Glucose verwandelt waren. In Wirklichkeit dürfte die Spaltung vollkommen gewesen sein, da die 10-prozentige Säure etwas Monosaccharid zerstört. Die Anwesenheit von Glucose wurde auch durch die Bildung von Phenylglucosazon bewiesen, das nach dem Umkrystallisieren gegen 204° schmolz.

#### Disaccharid aus amorphem Acetylkörper.

Die Verseifung des Acetylkörpers wurde genau in der zuvor beschriebenen Weise ausgeführt. Nur konnten wir größere Mengen anwenden. Außerdem geht der amorphe Acetylkörper rascher in Lösung. Die Ausbeute betrug 1.5 g aus 4 g Acetylderivat, mithin 74 % der Theorie.

Das Disaccharid hatte ähnliche äußere Eigenschaften, wie die Isotrehalose. Aber das Drehungsvermögen war viel geringer, denn eine wäßrige Lösung von 9.68 % Gehalt drehte bei 22° und Natriumlicht nur 0.13° nach links. Das würde einer spezifischen Drehung von ungefähr 1.3° entsprechen. Für die Analyse war das Präparat ebenso wie Isotrehalose hergerichtet. Nach Abzug der geringen Menge Asche, die es enthielt, sind die Zahlen folgende:

0.1805 g Sbst : 0.1044 g H<sub>2</sub>O, 0.2780 g CO<sub>2</sub>.

$C_{12}H_{22}O_{11}$  (342.17). Ber. C 42.08, H 6.48.

Gef. » 42.00, » 6.47.

Wie schon erwähnt, halten wir das Diccharid für ein Gemisch. Dafür scheinen auch einige Versuche mit Enzymen zu sprechen.

Für den Versuch mit Hefenauszug benutzten wir eine Reinkultur von Hefenrasse Nr. 12 der Hefenzuchtanstalt des Instituts für Gärungsgewerbe zu Berlin<sup>1)</sup>. Aus der sorgfältig gewaschenen und an der Luft getrockneten Hefe wurde durch Auslaugen mit der 15-fachen Menge Wasser bei 35° ein wäßriger Auszug bereitet. 0.1 g Disaccharid, 2 ccm Hefenauszug und 1 Tropfen Toluol blieben 20 Stunden bei 35° stehen. Die Lösung reduzierte jetzt so stark, daß man etwa 35 % des Disaccharids als hydrolysiert annehmen mußte. Unter denselben Bedingungen war Trehalose etwa ebenso stark gespalten.

Auch Emulsin bewirkte unter ähnlichen Verhältnissen eine starke Hydrolyse.

416. Theodor Posner und Karl Rohde:  
Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. —  
VII. Über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte  
Säuren mit konjugierten Doppelbindungen.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 14. Juli 1909.)

Vor wenigen Tagen haben Adolf Riedel und Ernst Schulz<sup>2)</sup> »Beiträge zur Kenntnis des Additionsvermögens ungesättigter organischer Säuren und ihrer Ester« veröffentlicht, die zum Teil die Addition von freiem Hydroxylamin an Säuren und Ester mit konjugierten Doppelbindungen behandeln. Soweit diese Autoren sich mit der Addition von Hydroxylamin beschäftigen, stellt ihre Arbeit eine einfache Analogie zu den schon vor Jahren veröffentlichten Untersuchungen<sup>3)</sup> des einen von uns über Hydroxylaminaddition an Zimtsäuren und deren Ester dar, indem sie aus dem Ester der *Cinnameryl-acrylsäure* und freiem Hydroxylamin ein Produkt isolierten, das nach seiner Zusammensetzung und, wie wir weiter unten zeigen werden, nach seiner Konstitution völlig dem  $\beta$ -*Hydroxylamino-hydroxizimtsäure-hydroxamovin-*

<sup>1)</sup> Vergl. W. Henneberg, Gärungsbakteriologisches Praktikum, Berlin 1909.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **367**, 14 [1909].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 4305 [1903]; **39**, 3515, 3705 [1906]; **40**, 218 [1907]; **42**, 2523 [1909].