

Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser und Benzol, sehr schwer in Chloroform und unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Am besten krystallisiert man sie aus Wasser um, woraus man sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 181° erhält.

0.0715 g Sbst.: 0.1184 g CO<sub>2</sub>, 0.0154 g H<sub>2</sub>O. — 0.1026 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 716 mm).

(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:CH.COOH. Ber. C 45.37, H 2.52, N 11.76.

Gef. » 45.16, » 2.41, » 11.49.

Zu einem Teil der Säure wurde ein großer Überschuß von Brom gegeben, stehen gelassen und dann bis zum vollständigen Verdunsten des Broms erwärmt. Die zurückgebliebene Masse erwies sich nach dem Umkrystallisieren als bromfreie unveränderte Säure.

### 2.6-Dinitro-zimtsäure-äthylester.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Aus Ligroin krystallisiert der Ester in feinen Nadelchen vom Schmp. 82°.

0.1170 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 732 mm).

(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:CH.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Ber. N 10.52. Gef. N 10.57.

Der Ester wurde in Chloroform gelöst und dazu etwas mehr als die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Es wurde stehen gelassen und dann noch etwas erwärmt. Aus dieser Lösung wurde nur unveränderter, bromfreier Ester zurückgewonnen.

Genf, Anorganisches und organisches Laboratorium der Universität.

## 107. C. Harries: Neues über das $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. März 1912.)

In einer früheren Abhandlung habe ich in Gemeinschaft mit H. von Splava-Neyman<sup>1)</sup> gezeigt, daß das aus 1.2-Dibrom-cyclohexan durch Bromwasserstoff-Abspaltung mittels Chinolin gewonnene Cyclohexadien nicht einheitlich ist, sondern reichliche Mengen von Cyclohexen enthält. Diese Methode zur Darstellung von Cyclohexadien war zuerst von v. Baeyer<sup>2)</sup>, später von Crossley<sup>3)</sup> und zuletzt von Zelinsky und Gorsky<sup>4)</sup> benutzt worden. v. Baeyer hatte schon auf die Bildung des Cyclohexens aufmerksam gemacht.

<sup>1)</sup> B. 42, 693 [1909].    <sup>2)</sup> A. 278, 108 [1893].    <sup>3)</sup> Soc. 85, 1403 [1904].

<sup>4)</sup> B, 41, 2479 [1908].

Crossley richtete nach dem Erscheinen unserer oben erwähnten Arbeit einen Brief an mich, in dem er mitteilte, daß er auf anderem Wege zum gleichen Ergebnis wie wir gekommen sei, von der Publikation desselben aber nunmehr als überflüssig Abstand nehmen wolle. Dagegen erhalten die HHrn. Zelinsky und Gorsky in einer neuen Abhandlung<sup>1)</sup> ihre Ansicht aufrecht, daß das von ihnen dargestellte Cyclohexadien im wesentlichen rein sei. Wir hätten ein Präparat untersucht, welches andere physikalische Eigenschaften besäße, und könnten daraus nur schließen, daß das von uns, nicht aber das von ihnen dargestellte, ein Gemisch gewesen sei.

Nun möchte ich zunächst darauf hinweisen, daß für die Darstellung des Cyclohexadiens aus 1.2-Dibromcyclohexan eine ausführliche Vorschrift nur von Crossley gegeben worden ist. Zelinsky und Gorsky erwähnen in der ersten Abhandlung mit keinem Wort, daß sie diese geändert haben. Man konnte damals also nur annehmen, daß sie ebenfalls der Vorschrift von Crossley, wie wir später, gefolgt seien.

Jetzt sind Zelinsky und Gorsky zu der Erkenntnis gelangt, daß es keineswegs gleichgültig ist, wie man die Einwirkung des Chinolins auf das 1.2-Dibrom-cyclohexan vornimmt und geben hierfür folgende Vorschrift:

»Am vorteilhaftesten ist es, 3—4 Teile Chinolin auf ein Teil Dibromid zu gebrauchen. Wenn man zur Reaktion mehr Chinolin nimmt, bildet sich außer Cyclohexadien ein ungesättigtes Monobromid, dessen Ausbeute bis 15—20% der Theorie erreicht, wenn man das Dibromid tropfenweise in siedendes Chinolin einträgt. Die Kohlenwasserstoffe, welche sich im letzteren Falle bilden, sind ein Gemisch von ungefähr gleichen Mengen Cyclohexadien und Cyclohexen.«

Ich habe mich bemüht, nach diesen Angaben ein Dihydrobenzol von den physikalischen Konstanten, die Zelinsky und Gorsky für ihren Kohlenwasserstoff als charakteristisch bezeichnen, zu gewinnen. Trotz zahlreicher Versuche ist es nicht gelungen, dieselben Werte, wie diejenigen dieser Forscher, zu erreichen. Offenbar war die neue Vorschrift noch nicht genau genug. Es kann aber zugegeben werden, daß der Kohlenwasserstoff nicht mehr ganz soviel Cyclohexen enthält, wie früher<sup>2)</sup>. Cyclohexen-frei habe ich aber, nach den Resultaten der Oxydation mit Ozon und dem Verhalten bei der Bromierung zu schließen, kein Präparat bereiten können. Der bei der Spaltung des Cyclohexen-ozonids auftretende Hexandialdehyd ist so charakteristisch

<sup>1)</sup> *ibid.* **44**, 2312 [1911].

<sup>2)</sup> Ich habe früher mindestens 10% angegeben, in Wirklichkeit enthielt er ca. 50%.

schon durch seinen Geruch, daß man ihn kaum übersehen kann, wenn auch sehr viel Succinaldehyd beigemischt ist.

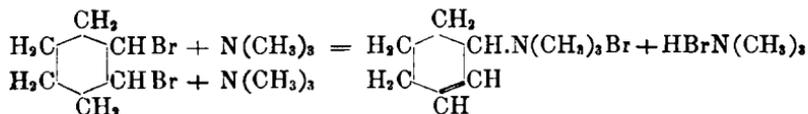
Nach diesen Mißerfolgen habe ich versucht, ein neues Verfahren zur Abspaltung des Bromwasserstoffes aus dem 1.2-Dibromcyclohexan ausfindig zu machen, welches die beim Chinolin offenbar nebenhergehende Reduktion ausschließt. Ich glaube dieses in der Behandlung des Dibromids mit Trimethylamin in alkoholischer Lösung gefunden zu haben. Ich verfuhr hierbei so, daß das Dibromid mit einer 33-proz. absoluten alkoholischen Lösung von Trimethylamin ca. 24 Stunden im Rohr auf ca. 80° erwärmt wurde. Beim Erkalten schießen in der Lösung schöne, lange Nadeln an. Sie bestehen zum größten Teil aus bromwasserstoffsäurem Trimethylamin; aus der Mutterlauge fällt absoluter Äther ein anderes weißes Salz in recht guter Ausbeute, welches, dreimal aus absolutem Alkohol und absolutem Äther umgefällt, den Zersetzungspunkt 181° (roh 168—170°) anzeigt. Die Analyse ergab, daß ein Additionsprodukt von einem Molekül Trimethylamin an ein Monobromid vorlag.

0.1307 g Sbst.: 0.2258 g CO<sub>2</sub>, 0.0977 g H<sub>2</sub>O. — 0.1878 g Sbst.: 0.1635 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NBr. Ber. C 49.30, H 7.82, Br 36.50.  
Gef. » 47.12, » 8.17, » 37.05.

Augenscheinlich war dieses Salz nach der beschriebenen Methode noch nicht ganz rein gewonnen worden und enthielt etwas bromwasserstoffsäures Trimethylamin beigemischt.

Man hätte nun annehmen können, daß folgende Reaktion vor sich gegangen sei,



Indessen zeigte es sich bei der Prüfung, daß Brom nicht entfärbt wurde. Daraus müßte man den Schluß ziehen, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffes in einer anderen Richtung erfolgt ist und zwar unter Bildung eines bicyclischen Körpers. Allerdings müßte hierbei die Voraussetzung gemacht werden, daß Ammoniumsalze mit ungesättigter Kohlenstoffbindung Brom entfärben. Diese Tatsache scheint mir aber nicht hinlänglich erwiesen. Die weitere Untersuchung zeigte dann auch, daß doch eine ungesättigte Verbindung vorlag, denn ganz verdünnte Permanganatlösung wurde sofort angegriffen.

Das Ammoniumsalz läßt sich nun mit Silberoxyd in die Base umwandeln, welche beim Erhitzen leicht und glatt in Trimethyl-

amin und einen Kohlenwasserstoff zerfällt, der nunmehr jedenfalls kein Cyclohexen mehr enthält.

Er besaß nach dem Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, Trocknen über Chlorcalcium bei der Destillation über Natrium den Siedepunkt von 80—80.5°, nur die letzten Tropfen gingen etwas höher über. Man erhielt aus 75 g Dibrom-cyclohexan statt 24 g 17 g Kohlenwasserstoff, eine Ausbeute, die jene beim Chinolin übertrifft. Mit konzentrierter Schwefelsäure liefert er eine intensive, dunkelrote Färbung. Der Geruch ist nicht unangenehm, süßlich.

Hervorzuheben ist, daß diese Darstellungsweise bei dreimaliger Wiederholung stets einen Kohlenwasserstoff ergab, an dem scharf die gleichen physikalischen Konstanten beobachtet wurden, während diejenigen der nach der Chinolinmethode gewonnenen Präparate stets variieren.

Die Elementaranalysen lieferten bereits nach der ersten Destillation gute Werte.

0.1109 g Sbst.: 0.3660 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 89.93, H 10.07.

Gef. » 90.01, » 9.90.

Molekularrefraktion und Dispersion:  $D_{20}^{20} = 0.8421$ ,  $n_d^{20} = 1.47555$ ,

$n_a^{20} = 1.47113$ ,  $n_f^{20} = 1.49593$ .

Mol.-Refr. d 2 |<sup>-</sup>. Ber. 26.83. Gef. 26.76.

Mol.-Disp.  $\gamma - \alpha$ . Ber. 0.982. Gef. 1.187.

Man sieht, daß bei der Dispersion eine Exaltation von etwa 20% hervortritt. Brühl hat oft darauf hingewiesen, daß es besonders auf die Bestimmung der Dispersion ankomme.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution wurde der Körper mit Ozon behandelt. 10 g Kohlenwasserstoff wurden in 100 ccm Eisessig mit ca. 8-proz. Ozon — gewaschen mit Natronlauge und Schwefelsäure — ozonisiert. Die ganze Flüssigkeit erstarrte allmählich zu einer gelatinösen Masse, wodurch die vollkommene Absättigung sehr erschwert wurde. Allmählich ging das Produkt in ein weißes, mikrokristallinisches Pulver über, von dem ein Teil (ca. 1 g) abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet, analysiert wurde.

0.1252 g Sbst.: 0.2089 g CO<sub>2</sub>, 0.0684 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 40.91, H 4.50.

Gef. » 45.51, » 6.11.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>. Ber. » 56.23, » 6.30.

Aus diesen Resultaten erkennt man, daß ein Gemisch von Di-ozonid und Monozonid vorliegt. Wiederholte Ozonisationen lieferten ganz ähnliche Ergebnisse.

Die Hauptmasse des Ozonids wurde zur Spaltung einfach mit dem Eisessig auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser keine Fällung mehr ergab und dann sofort im Vakuum zur Entfernung des Eisessigs eingedampft. Im Rückstand konnte, soweit er von ca. 45—100° unter 10—12 mm Druck übergang, nichts anderes als Succindialdehyd, aber nur in einer Ausbeute von höchstens ca. 2.0 g, mittels des schönen Phenylhydrazons nachgewiesen werden, das sich diesmal bereits nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf den Schmelzpunkt von 124° bringen ließ. Die höhere Fraktion war gering und enthielt wahrscheinlich den Halbaldehyd der Bernsteinsäure, da sich daraus langsam etwas Bernsteinsäure absetzte.

Hexandialdehyd konnte nicht nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist ein ziemlich beträchtlicher nicht destillierbarer Rückstand, aus dem sich keine definierbaren Produkte abscheiden ließen.

Dieses deutet nach meiner Erfahrung darauf hin, daß tatsächlich in dem Ozonid ein nicht vollständig mit Ozon abgesättigter Körper vorhanden ist. Solche Produkte werden nämlich sehr schlecht gespalten. Körper mit konjugierter Doppelbindung sättigen sich aber außerordentlich schwer mit Ozon.

War hiernach die Frage noch nicht völlig gelöst, ob ein reines Dihydro-benzol vorlag, so konnte ich durch die Untersuchung der Bromierungsprodukte den Nachweis hierfür erbringen. Ja noch mehr, aus Zelinskys und Gorskys eigenen Angaben über das Verhalten ihres Dihydrobenzols gegen Brom kann man beweisen, daß sie ein Gemisch mit Tetrahydrobenzol in den Händen hatten.

Die genannten Herren geben an, daß ihr Dihydrobenzol in leichtem Petroläther zunächst nur zwei Atome Brom aufnimmt. Die etwas überschüssiges Brom enthaltende Lösung scheidet dann nach dem Verdunsten des Petroläthers Krystalle vom Schmp. 140—141° aus, die nach der Analyse als Tetrabromid angesprochen werden. Der flüssig gebliebene Anteil wurde destilliert (Sdp. 105°, 14 mm) und erwies sich als Dibromid. Aus diesem scheiden sich wieder Krystalle vom Schmp. 102—104° ab. Das ölige Bromid ließ sich nicht weiter bromieren. Ausbeuten werden nicht mitgeteilt.

In diesen Angaben ist der Beweis enthalten, daß tatsächlich ein Gemisch von mindestens 2 Kohlenwasserstoffen vorgelegen hat. Denn das ölige, bei 105° unter 14 mm siedende, nicht weiter bromierbare Öl ist Tetrahydro-benzol-dibromid.

Ich habe nun zunächst das neue, von mir dargestellte Dihydrobenzol bromiert. Zu diesem Zwecke wurden 1.7 g Kohlenwasserstoff in Chloroform mit 6.8 g (2 Moleküle) Brom vorsichtig unter Kühlung versetzt, wobei festgestellt wurde, daß 3.4 g (2 Atome) Brom sofort unter Entfärbung aufgenommen wurden, die übrige Menge

wurde erst nach 2 Tagen vollständig absorbiert. Nach dieser Zeit wurde das Chloroform abdestilliert, wobei der Rückstand krystallinisch erstarrte, ein Öl war nicht zu bemerken. Dieser Rückstand wog direkt 7.7 g, nach dem Abpressen auf Ton 7.2 g, während die Theorie für ein Tetrabromid 8.5 g verlangt. Der Schmelzpunkt lag roh bei 70—80°. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äther wurden dicke, weiße Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 87—89° annähernd konstant war. Die Analyse bestätigte die Erwartung, daß ein Tetrabromid vorlag.

0.2171 g Sbst.: 0.4060 g AgBr.

$C_6H_8Br_4$ . Ber. Br 79.98. Gef. Br 79.58.

Der neue Kohlenwasserstoff verhält sich also ganz analog dem Butadien.

Da nun dieser Befund im Gegensatz zu den Angaben von Zelinsky und Gorsky zu stehen schien, wiederholte ich die Bromierung eines nach ihrer neuen Vorschrift mittels Chinolin aus 1.2-Dibromcyclohexan dargestellten Präparates.

10.5 g dieses Kohlenwasserstoffes wurden, genau wie oben beschrieben, in Chloroform mit 40 g Brom (2 Mol.) vorsichtig versetzt, bis auf Zusatz von 20 g (1 Molekül) trat ebenfalls sofort Entfärbung ein. Nach 4 Tagen wurde das Chloroform, das noch viel freies Brom gelöst enthielt, abgedunstet; es hinterblieb eine halbfeste Masse. Durch Absaugen konnten daraus 20 g krystallinisches und 18 g öliges Produkt abgeschieden werden, zusammen 38 g statt theoretisch 50.5 g. Aus dem öligen schieden sich allmählich noch 1.3 g fest aus. Das feste Tetrabromid wurde aus Äther umkrystallisiert und schmolz zunächst bei 75—80°. Durch fraktionierte Krystallisation konnten daraus ein höher, bei ca. 140°, schmelzender, etwas schwerer löslicher, in feinen Nadeln krystallisierender und ein niedrigerer, bei ca. 87—89°, schmelzender, in dicken Prismen krystallisierender Körper gewonnen werden. Der Schmelzpunkt der höher schmelzenden Form konnte durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol bis auf 155—156° gebracht werden. Wahrscheinlich stehen diese beiden Tetrabromide im Verhältnis der *cis*- und *trans*-Isomerie. Der Hauptanteil ist aber bei weitem der Körper vom Schmp. 87—89°, der mit demjenigen vom gleichen Schmelzpunkt aus meinem neuen Dihydrobenzol identisch ist und der von Zelinsky und Gorsky anscheinend übersehen wurde.

Der ölige Anteil wurde fraktioniert. Dabei ergab Fraktion I: Sdp. 87—95° unter 7 mm Druck (Hauptmenge 87—88°) 8 g. Fraktion II: Sdp. 95—150°, 2.5 g. Rückstand stark geschwärzt 6 g. Aus

diesem wurden durch Kochen mit Äther und Tierkohle noch 3.5 g Krystalle vom Schmp. 70—80° erhalten.

Die Fraktion I enthält ein gesättigtes Bromid, nämlich 1.2-Dibrom-cyclohexan, dessen genauer Siedepunkt bei 87—88° unter 7 mm Druck liegt. Aus der gefundenen Menge berechnet sich, daß der Kohlenwasserstoff selbst ca. 25 % Cyclo-hexen enthalten hat.

Zum Schluß habe ich nun folgendes Experiment gemacht, welches meine Behauptung, daß das Zelinsky und Gorskysche Dihydrobenzol ein Gemenge sei, endgültig bestätigt.

Ich habe das Tetrabromid Schmp. 87—89° aus dem nach dem Zelinsky und Gorskyschen Verfahren dargestellten Dihydrobenzol nach Thiele mit Zinkstaub in methylalkoholischer Lösung reduziert und hierbei einen Kohlenwasserstoff erhalten, der sich als vollkommen identisch mit dem von mir nach meiner anderen Methode bereiteten Produkt erwies. Also auch hier völlige Analogie mit dem Butadien.

Zu diesem Zweck werden 20 g Tetrabromid in 100 ccm Methylalkohol heiß gelöst und mittels eines langen Trichterrohres durch den Rückflußkühler in kleinen Portionen in einen Rundkolben eingeführt, in dem sich 40 g Zinkstaub befinden. Hierauf wird noch eine halbe Stunde gekocht und dann direkt über dem Zinkstaub, der Kohlenwasserstoff und der Methylalkohol abdestilliert. Das Destillat wird in das doppelte Volumen Wasser, dem wenig Kaliumcarbonat zugesetzt ist, gegossen und der sich oben abscheidende Kohlenwasserstoff abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destilliert. Man erhielt ca. 2.5 g statt 4 g.

Die physikalischen Konstanten sind als identisch mit den vorhin angegebenen anzusehen.

$D_{20.5^{\circ}}^{20.5^{\circ}} = 0.842$ , Sdp. 80.5°,  $n_{\text{d}}^{20.5^{\circ}} = 1.47506$ ,  $n_{\alpha} = 47113$ ,  $n_{\gamma} = 1.49544$ .  
Mol.-Refr.  $d \ 2 \overline{||}$  ber. 26.83, gef. 26.78. Mol.-Disp.:  $\gamma - \alpha$  ber. 0.98, gef. 1.17.  
E  $\gamma - \alpha = 0.19$ .

Zelinsky und Gorsky geben an:

$$D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0.8376, n_{\text{d}}^{20^{\circ}} = 1.4700.$$

Ich erhielt jetzt nach ihrem neu mitgeteiltem Verfahren einen Kohlenwasserstoff von:

$$D_{18.5^{\circ}}^{18.5^{\circ}} = 0.8315, n_{\text{d}}^{18.5^{\circ}} = 1.46768, n_{\alpha} = 1.46373, n_{\gamma} = 1.48567.$$

Es sei bemerkt, daß ich nach der Trimethylamin-Methode auch das 1-Methyl-3.4-dibrom-cyclohexan aus *p*-Hexahydro-kresol untersucht habe. Hierüber werde ich später Näheres mitteilen.

Das Butylen-dibromid spaltet mit Trimethylamin quantitativ ein Molekül Bromwasserstoff ab und liefert neben sehr wenig des Salzes  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}(\text{NCH}_3)_2.\text{Br}.\text{CH}_3$  hauptsächlich ein ungesättigtes Bromid, wahrscheinlich  $\text{CH}_3.\text{CBr}:\text{CH}.\text{CH}_3$ . Diese Beobachtung steht

in offenbarem Gegensatz zu der Angabe einer Patentanmeldung<sup>1)</sup> in der beschrieben wird, daß aus Butylenbromid und Pyridin Butadien glatt entsteht. Ich habe diese Reaktion nicht bestätigen können.

Hrn. Dr. Karl Neresheimer, der mich bei diesen Versuchen sehr geschickt unterstützte, danke ich herzlich.

### 108. L. Marchlewski und J. Robel: Über das $\alpha$ -Phyllohämin und die Formel des $\alpha$ -Phylloporphyrins.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 9. März 1912.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns<sup>2)</sup>, daß das Phylloporphyrin von Schunck und Marchlewski, welches jetzt die Bezeichnung Phylloporphyrin  $\alpha$  führt<sup>3)</sup>, äußerst leicht mit Eisen und Chlor kombiniert werden kann, ähnlich wie dies zuerst von Zaleski<sup>4)</sup> für das Mesoporphyrin gezeigt wurde.

Die Eigenschaften des Phyllohämins, wie dieser Körper genannt wurde, zeigten sich dermaßen denen des echten Hämins analog, daß in seiner Bildung der interessanteste von den bis jetzt von Schunck und Marchlewski und letzterem selbst gelieferten Beweisen der chemischen Verwandtschaft des Blatt- und Blutfarbstoffs erblickt wurde. Die Bildung des Körpers verläuft so außerordentlich leicht, daß man bei seiner Darstellung überhaupt nicht irren kann. Umso befremdender ist daher die Behauptung Willstätters und Fritzsches<sup>5)</sup> welche lautet: »es erscheint daher noch nicht möglich, von einem der Porphyrine aus dem Chlorophyll zu einer dem Hämin so ähnlichen Verbindung zu gelangen, wie sie Zaleski aus Mesoporphyrin durch Einführung des Eisens hergestellt hat«. Es ist anzunehmen, daß die genannten Autoren den Versuch mit dem  $\beta$ -Phylloporphyrin ausführten. In diesem Falle verläuft die Reaktion bedeutend träger als mit dem  $\alpha$ -Phylloporphyrin, führt aber endlich doch zu einem  $\beta$ -Phyllohämin, welches spektroskopisch dem echten Hämin noch näher steht als die  $\alpha$ -Verbindung. Bei der Bildung des Phyllohämins spielen Carboxylgruppen übrigens überhaupt keine Rolle und ihre Anzahl im Porphyrinmolekül ist in diesem Falle von keiner Bedeutung.

<sup>1)</sup> D. P. A. 161937, 10. 4. 11. C 19598 IV 12 O.1.

<sup>2)</sup> Bio. Z. 3, 320. Vergl. auch Marchlewski und Robel. Bio. Z. 34, 275 [1911].

<sup>3)</sup> Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1912, 41.

<sup>4)</sup> *Ji.* 1904, XLIII, 11. <sup>5)</sup> A. 371, 38 [1909].