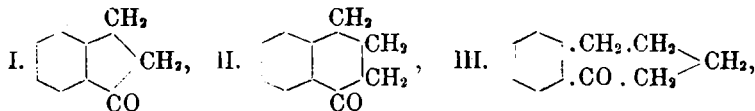


160. J. v. Braun und H. Deutsch: Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Homologen des Benzylchlorids.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

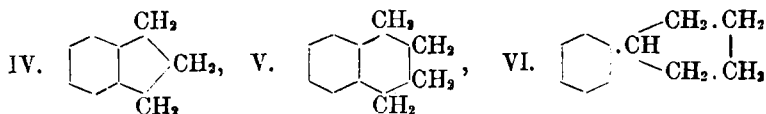
(Eingegangen am 6. April 1912.)

Vor einer Reihe von Jahren haben Kipping und seine Mitarbeiter gezeigt, daß die Chloride fettaromatischer Säuren, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_x \cdot CO \cdot Cl$, unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid intramolekular Chlorwasserstoff abzugeben imstande sind und die cyclischen Ketone: Hydrindon (I)¹⁾, α -Keto-tetrahydro-naphthalin (II)²⁾ und Benzosuberone (III)³⁾ liefern.



Nachdem nun in letzter Zeit durch unsere Untersuchungen die Reihe der sauerstofffreien fettaromatischen Chlorverbindungen bis zum Phenyl-heptylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot Cl$, herauf zugänglich gemacht worden ist, schien es uns von Interesse, festzustellen, welchen Verlauf wohl hier die Wirkung des Aluminiumchlorids nehmen würde: denn es unterliegt kaum einem Zweifel, daß bei Ringbildungen außer der Zahl der Glieder auch ihre chemische Art, dann auch die Substitution und Verzweigung in der zu schließenden Kette eine hervorragende Rolle spielen, und da allgemeinere Gesetzmäßigkeiten nach dieser Richtung noch so gut wie vollständig fehlen, so dürfte jeder experimentelle Beitrag von Wert sein.

Unsere Versuche haben nun gezeigt, daß der Ersatz der neben dem Chlor befindlichen Carbonylgruppe durch eine Methylengruppe die Fähigkeit einer fettaromatischen Kette, sich zum Ring zu schließen, ungemein stark beeinflußt: nur das Phenyl-butylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot Cl$, erleidet — analog dem Ringschluß des Phenyl-buttersäurechlorids, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot Cl$, zu Ketotetrahydronaphthalin (II) — einen ergiebigen, wenn auch lange nicht quantitativen Ringschluß zum Tetrahydronaphthalin (V), welches so reiner als durch Reduktion des Naphthalins gewonnen werden kann.



¹⁾ Soc. 65, 480 [1894].

²⁾ Soc. 75, 144 [1899].

³⁾ P. Ch. S. 15, 173 [1899]; 17, 68 [1901]; Soc. 79, 602 [1901].

Phenyl-propylchlorid hingegen wird, während Hydrozimtsäurechlorid nach Kipping zu 60% und nach Thiele und Wandscheidt¹⁾ sogar zu 95% in α -Hydrindon (I) übergeht — nur in ganz geringer Menge in Hydrinden (IV) verwandelt; der Rest liefert ein chlorfreies, hochmolekulares Produkt, das zweifellos durch Chlorwasserstoffabspaltung zwischen mehreren Molekülen des Phenyl-propylchlorids zustande kommt, und dieser extramolekulare Chlorwasserstoff-Austritt wird, wie danach zu erwarten war, beim Phenyl-äthylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_2.Cl$, zur alleinigen Reaktion. Aus Phenyl-amylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Cl$, endlich entsteht nicht etwa analog der Bildung des Benzosuberons (III) aus Phenylvaleriansäurechlorid, $C_6H_5.(CH_2)_4.CO.Cl$, Benzosuberan, sondern neben geringen Mengen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs wird im wesentlichen Phenyl-pentamethylen (VI) gebildet, für welches sich so eine recht bequeme Darstellungsmethode ergibt.

Unsere Versuche, die selbstverständlich unter sehr verschiedenen Bedingungen in Bezug auf Temperatur und Lösungsmittel angestellt worden sind, zeigen also, daß eine gesättigte Polymethylenkette $(CH_2)_x$ nur dann leicht an zwei *ortho*-ständige Kohlenstoffatome des Benzolkerns angegliedert wird, wenn $x = 4$ ist. Der Unterschied gegenüber dem Verhalten der Säurechloride ist nicht etwa dadurch bedingt, daß das Chlor eines Säurechlorids im allgemeinen leichter als das Chlor eines Chloralkyls reagiert — der extramolekulare Chlorwasserstoffaustritt beim Phenyl-äthyl- und Phenyl-propylchlorid und die Phenyl-pentamethylen-Bildung beim Chloramylbenzol erfolgen ja ungemein leicht —, sondern die Tendenz zur Bildung des Benzofünf- und Benzosiebenringes wird eben anscheinend beim Ersatz des Gliedes $>C:O$ durch $>CH_2$ sehr verringert. Ob und wie diese Tendenz wieder ansteigt, wenn in der Polymethylenkette Verzweigungen und Lückenbindungen auftreten, das hoffen wir festzustellen, wenn es uns bei der Weiterbearbeitung des fettaromatischen Gebiets gelungen sein wird, eine zusammenhängende Reihe von ungesättigten und verzweigten Derivaten unserer Stammchloride zu fassen.

Phenyl-äthylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_2.Cl$,

welches wir teils aus käuflichem β -Phenyläthylalkohol, $C_6H_5.(CH_2)_2.OH$, durch vierstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140° , teils aus Benzylcyanid nach dem kürzlich²⁾ von uns mitgeteilten Verfahren gewannen, reagiert, wenn man es in Ligroin oder in Schwefelkohlenstoff löst und die gleiche Gewichtsmenge Aluminiumchlorid zusetzt,

¹⁾ A. 876, 271 [1910].

²⁾ B. 44, 2867 [1911].

sehr energisch: einerlei nun, ob das Aluminiumchlorid auf einmal oder portionsweise zugesetzt wird, ob man von Anfang an gut kühlt oder nicht, ob man hinterher bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt oder auf dem Wasserbad erwärmt, man erhält, wenn man die braune Reaktionsmasse mit Eis versetzt und mit Wasserdampf behandelt, im Destillat nur das reine Lösungsmittel. Im Rückstand bleibt eine zähe, rötlich gefärbte Masse, die beim Erkalten allmählich glasig erstarrt, nach dem Waschen mit Wasser sich als ganz frei von Chlor erweist, aber wegen ihrer Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln keine völlige Reinigung zuläßt. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Äther, von denen sie nur spurenweise aufgenommen wird, zeigt sie zwar annähernd eine der Formel $[C_6H_4.C_7H_4.]$ entsprechende Zusammensetzung, schmilzt aber ganz unscharf und dürfte ein Gemenge mehrerer Verbindungen darstellen, die durch Austritt von Chlorwasserstoff zwischen mehreren Molekülen Phenyläthylchlorid zustande kommen. Daß sich unter diesen das Produkt einer bimolekularen Reaktion — entsprechend der bekannten Anthracenbildung aus Benzylchlorid und Aluminiumchlorid — vorfindet, halten wir bei der Schwierigkeit, mit der sich Achtringe bilden, für wenig wahrscheinlich.

Phenyl-propylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Cl$,

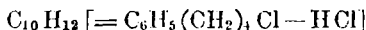
reagiert mit Aluminiumchlorid mit derselben Energie wie das niedere Homologe, aber ein Teil der Reaktionsmasse verflüchtigt sich mit Wasserdampf. Nachdem das Übergegangene mit Äther ausgeschüttelt, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert worden ist, hinterbleibt ein chlorfreies, gelbbraun gefärbtes Öl, dessen Hauptmenge (ca. 10% des angewandten Phenylpropylchlorids) wasserklar bei $170-180^\circ$ übergeht; der dann noch zurückbleibende, geringe dunkle Rückstand beginnt sich beim weiteren Erhitzen, auch wenn die Destillation im luftleeren Raum vorgenommen wird, zu zersetzen. Die Fraktion $170-180^\circ$ zeigt vollkommen gesättigten Charakter, riecht deutlich nach Hydrinden und nicht nach Allylbenzol, siedet beim nochmaligen Fraktionieren der Hauptmenge nach bei 176° und ergab auch bei der Analyse Werte, die auf reines Hydrinden schließen lassen. — Das, was zurückbleibt, nachdem das Hydrinden mit Wasserdampf übergetrieben worden ist, stellt ein zähes, chlorfreies, rötliches Öl dar, welches zum Unterschied vom Reaktionsprodukt des Phenyläthylchlorids nicht fest wird, bis auf einen kleinen Rückstand von Äther aufgenommen wird, sich aber bei der Destillation vollständig zersetzt.

Ganz ähnlich dem Phenyl-propylchlorid verhält sich sein — aus Tetrahydrochinolin darstellbares — *o*-Benzamid-*o*-Derivat, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.(CH_2)_3.Cl$; es liefert ein chlorfreies, zähes Produkt,

aus dem durch Verseifung kein *o*-Amidohydrinden gewonnen werden konnte.

Phenyl-butylchlorid, $C_6H_5(CH_2)_4Cl$.

Schon der erste, mit einer kleinen Menge des Phenylbutylchlorids unternommene Versuch zeigte uns, daß die Bedingungen für die Ringbildung hier augenscheinlich viel günstiger als bei den niederen Homologen liegen, denn die Hauptmenge des Reaktionsproduktes mit Aluminiumchlorid erwies sich als mit Wasserdampf flüchtig und als gesättigt. Am bequemsten fanden wir es, das Chlorid in der sechsfachen Menge trocknen Petroläthers zu lösen, die gleiche Gewichtsmenge Aluminiumchlorid auf einmal einzutragen und auf schwach siedendem Wasserbad langsam anzuwärmen. Die Reaktion, die in der Kälte nicht in merklicher Weise vor sich geht, wird so in einer keineswegs zu stürmischen Weise eingeleitet und durch weiteres einstündiges Erwärmen zu Ende geführt. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil der Reaktionsprodukte, dessen Menge nur etwa $\frac{1}{3}$ des angewandten Butylchlorids entspricht, stellt ein hellgelbes, zähes, nicht destillierbares Öl dar und ließ keine nähere Charakterisierung zu. Der flüchtige Teil, dessen Menge rund 60% beträgt, destilliert, nachdem er in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und von Äther und Ligroin befreit worden ist, unter 8 mm Druck im wesentlichen bei 74–76° über, bei gewöhnlichem Druck nach nochmaligem Trocknen über metallischem Natrium fast der Hauptmenge nach bei 205°. Die erwartete Zusammensetzung einer Verbindung



wurde durch die Analyse bestätigt:

0.1512 g Sbst.: 0.5021 g CO_2 , 0.1270 g H_2O .

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.91, H 9.09.

Gef. » 90.53, » 9.40.

Als wir nun aber die Eigenschaften unseres Kohlewasserstoffs, welcher von vornherein nur als Tetrahydro-naphthalin (V) aufgefaßt werden konnte, mit den dafür von Bamberger und Kitschelt¹⁾ gemachten Angaben verglichen, ergab sich eine unerwartete Diskrepanz: weder konnten wir bei unserem Körper einen »penetranten, naphthalinähnlichen« Geruch wahrnehmen, wie es nach Bamberger und Kitschelt das Reduktionsprodukt des Naphthalins besitzen soll, noch die von diesen beiden Autoren hervorgehobene große Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff feststellen, noch endlich die Entfärbung einer sauren Permanganat- und Chloroform-Brom-Lösung in der Kälte

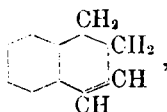
¹⁾ B. 23, 1561 [1890].

beobachten. Im Gegenteil, wir fanden, daß unser Kohlenwasserstoff, wie dies ja auch bei einem Tetrahydronaphthalin eigentlich zu erwarten ist, hydrinden-ähnlich riecht, an der Luft ganz unverändert bleibt, Brom auch nicht spurenweise in der Kälte entfärbt und von Permanganat erst beim längeren Schütteln angegriffen wird. Daß unsere Verbindung ganz rein ist, konnten wir durch die Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften stützen, welche ergab:

$$d_4^{20} = 0.9570, \quad n_D^{20} = 1.53700.$$

$C_{10}H_{12}$: Ber. Mol.-Ref. 42.74. Gef. Mol.-Ref. 43.08.

Daß auf der anderen Seite auch die Beobachtungen von Bamberger und Kitschelt völlig korrekt sind, konnten wir leicht feststellen, als wir Naphthalin nach der von ihnen angegebenen Methode reduzierten und die Eigenschaften der bei 205° siedenden Hauptfraktion untersuchten: wir fanden bis auf den Geruch, der uns nur wenig an Naphthalin erinnerte, eine völlige Übereinstimmung mit ihren Angaben und glauben, den Unterschied zwischen den beiden Präparaten darauf zurückführen zu können, daß der durch Reduktion dargestellte Kohlenwasserstoff noch kleine Mengen Dihydro-naphthalin,



enthält.

Dafür sprechen neben seinem ungesättigten Verhalten: 1. Die Analysenresultate (Bamberger und Kitschelt fanden 90.99 C und 8.71 H, und auch wir erhielten weniger wie 9 % H); 2. die Dichte und Lichtbrechung (wir fanden $d_4^{20} = 0.9682$, $n_D^{20} = 1.5516$, woraus sich die Mol.-Refr. zu 43.53 ergibt, und Bamberger und Kitschelt ermittelten das spez. Gewicht bei 17° zu 0.978) und 3. das Resultat der Oxydation mit Permanganat. Während der durch Reduktion des Naphthalins entstehende Kohlenwasserstoff reichliche Mengen *o*-Hydro-zimtsäure, $C_8H_8 \left\langle \begin{array}{l} (CH_2)_2 \cdot CO_2H \\ CO_2H \end{array} \right.$ ergibt, konnten wir, als wir das Produkt aus Phenylbutylchlorid mit der ganz gleichen Menge Permanganat behandelten, aus der nur ganz langsam sich entfärbenden Flüssigkeit nur eine ganz kleine Menge dieser Säure isolieren.

Phenyl-amylochlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$.

Unter ganz denselben Bedingungen wie das Phenylbutylchlorid liefert Phenylamylochlorid mit $AlCl_3$ neben einem zähen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Öl (ca. 35 %), welches chlorfrei ist und unter 8 mm von 140° ab kontinuierlich bis über 300° übergeht, ein leicht mit Wasserdampf flüchtiges Produkt (ca. 60 %, welches pfefferminz-

ähnlichen Geruch zeigt und nach gutem Trocknen zunächst in ziemlich weiten Grenzen (85—95° unter 10 mm) übergeht. Die Analyse dieser Fraktion ergab zwar, daß sie sehr genau die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}$ besitzt:

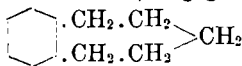
0.1156 g Sbst.: 0.3813 g CO_2 , 0.1026 g H_2O .
 $C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.29, H 9.71.
 Gef. » 89.96, » 9.93.

aber ihre schon durch die Siedetemperatur angedeutete Inhomogenität fand bei der optischen Untersuchung eine Bestätigung. Es wurde nämlich gefunden: $d_4^{20} = 0.9317$. und $n_D^{20} = 1.5236$, woraus sich die Mol.-Refr. zu 47.95 ergibt, eine Zahl, die zwischen den für $C_{11}H_{14}|_3$ und $C_{11}H_{14}|_4$ berechneten Werten (47.36 resp. 49.05), allerdings bedeutend näher an den ersteren, liegt. In der Tat zeigte sich, daß die Fraktion schwach ungesättigt ist und in geringem Grade Peranganat in der Kälte entfärbt. Schüttelt man sie kurze Zeit mit überschüssiger, verdünnter Kaliumpermanganatlösung, treibt dann den Kohlenwasserstoff, der zu ca. 85 % unangegriffen bleibt, mit Wasserdampf über und trocknet gut über Chlorcalcium und dann über Natrium, so erweist er sich als einheitlich. Der Siedepunkt liegt dann in engen Grenzen bei 213—215°, die Zusammensetzung führt wieder zur Formel $C_{11}H_{14}$,

0.1400 g Sbst.: 0.4615 g CO_2 , 0.1243 g H_2O .
 $C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.29, H 9.71.
 Gef. » 89.90, » 9.93.

und die optische Untersuchung zeigt, daß er gesättigt ist.

$d_4^{20} = 0.9385$, $n_D^{20} = 1.5157$. Mol.-Ref. = 47.19 (ber. für $C_{11}H_{14}|_3$ 47.36).

Schon die fast vollständige Übereinstimmung unserer Verbindung in den Eigenschaften mit dem von Borsche und Menz¹⁾ vor vier Jahren auf ganz anderem, umständlichen Wege dargestellten Phenylcyclopentan (VI) machte es in hohem Grade wahrscheinlich, daß die Chlorwasserstoff-Abspaltung beim Phenyl-amylochlorid wider alles Erwarten in dem Sinne verläuft, daß aliphatisch gebundener Wasserstoff mit dem Chlor austritt. Zur sicheren Entscheidung haben wir die Verbindung längere Zeit mit überschüssigem Kaliumpermanganat erwärmt und konnten bei der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte in der Tat mit Leichtigkeit Benzoesäure, dagegen keine Spur Phthalsäure fassen; Benzosuberan,  scheint sich also im Vergleich zum Cyclo-pentamethylen-Ring so schwer zu bilden, daß

¹⁾ B. 41, 190 [1908].

die Friedel-Craftssche Reaktion hier nach einer neuen, bisher kaum beobachteten Richtung geleitet wird¹⁾.

Die Bildungstendenz des Phenyl-cyclopentans ist eine so große, daß selbst bei Gegenwart von überschüssigem Benzol Phenylamylchlorid und Aluminiumchlorid fast in derselben Ausbeute wie bei Gegenwart von Ligroin oder Schwefelkohlenstoff den cyclischen Kohlenwasserstoff (vermengt mit kleinen Mengen des ungesättigten Kohlenwasserstoffs) liefern; nur stellt in diesem Fall der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil der Reaktionsmasse nicht wie bei Anwendung von Ligroin oder Schwefelkohlenstoff ein in weiten Grenzen siedendes Gemenge von komplizierten Kondensationsprodukten dar, sondern er besteht fast ausschließlich aus einem unter 12 mm von 190—200° siedenden, gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{20}$, der glycerinähnliche Konsistenz besitzt, auch nach mehrere Monate langem Stehen nicht fest wurde und seiner Entstehungsweise nach zweifellos das *sym.* Diphenyl-pentan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot C_6H_5$, ist:

0.1814 g Sbst.: 0.6052 g CO_2 , 0.1414 g H_2O .

$C_{17}H_{20}$. Ber. C 91.07, H 8.93.

Gef. » 90.99, » 8.72.

Bei der Darstellung des Phenyl-cyclopentans ist es natürlich rationeller, in Gegenwart von Benzol zu arbeiten, da das auf anderen Wegen²⁾ nicht zugängliche, für weitere Umsetzungen zweifellos sehr geeignete Diphenyl-pentamethylen hierbei als Nebenprodukt abfällt. Die Herstellung des Phenyl-cyclopentans selbst ist nach unserem Verfahren bei der Leichtzugänglichkeit des Phenyl-amylchlorids eine so einfache, daß es kaum Schwierigkeiten bieten wird, es auch in größeren Mengen zu bereiten. Daß der Pentamethylen-Ring darin die Reaktionsfähigkeit des Benzolkerns gegen substituierende Agenzien nicht beeinflußt, haben wir einstweilen durch kleine Reagensglasversuche festgestellt. Genauer untersucht haben wir nur die Nitrierung in Anbetracht der Tatsache, daß es Menz³⁾ seinerzeit nicht gelungen war, ein wohldefiniertes Nitroprodukt daraus zu erhalten. Wie zu erwarten war und in Übereinstimmung mit einer analogen Beobachtung Kursanoffs⁴⁾ am Phenyl-cyclohexan, $C_6H_5 \cdot CH < (CH_2)_5$ steht, fanden

¹⁾ Der Verlauf der Reaktion zeigt kaum eine Analogie mit der interessanten, kürzlich gemachten Beobachtung von Darzens (C. r. 150, 707 [1910]), wonach Acetylchlorid sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid an Tetrahydrobenzol anlagert unter Bildung eines gechlorten Ketons, das erst bei sekundärer Chlorwasserstoff-Entziehung Tetrahydro-acetophenon liefert.

²⁾ Insbesondere auch bei der Einwirkung von 1.5-Dichlorpentan und Aluminiumchlorid auf Benzol (J. v. Braun, B. 43, 2337 [1910]).

³⁾ Dissertation, Göttingen 1908.

⁴⁾ A. 318, 309 [1901].

wir, daß ein Mononitroderivat recht glatt gebildet wird, wenn man die Verbindung unter Eis-Kochsalzkühlung in die vierfache Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1.47 eintropfen läßt. Durch Wasser wird ein angenehm riechendes, gelbes Öl gefällt, das nach dem Trocknen, etwas Harz hinterlassend, bei 162–169° (13 mm) destilliert und auch bei mehrwöchentlichem Stehen nicht fest wird.

0.1210 g Sbst.:

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_5$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.01.

Die Verbindung dürfte im wesentlichen das *p*-Nitroderivat darstellen, dem vielleicht noch ganz geringe Mengen der *ortho*-Verbindung anhaften. Sie wird ein geeignetes Ausgangsmaterial für weitere aromatische Derivate des Phenyl-cyclopentans bilden.

161. J. v. Braun: Zur Kenntnis der cyclischen Imine. V. Über das Dihydro-*p*-indol und das *p*-Indol.

(Mitbearbeitet von W. Gawrilow.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. April 1912.)

Die Frage, ob es möglich ist, zwei nicht *ortho*-ständige Wasserstoffatome des Benzols durch eine Brücke mit einander zu verknüpfen, ist meines Wissens bis jetzt nur in ganz vereinzelt Fällen experimentell in Angriff genommen worden: so vor längerer Zeit¹⁾ von Kipping, welcher ohne Erfolg versucht hat, die Dinatriumverbindung des *p*- und *m*-Xylylen-dimalonsäureesters, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CNa} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNa}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, durch Einwirkung von Jod in cyclische Produkte zu verwandeln und ferner aus der *p*- und *m*-Phenylendiessigsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die Anhydride zu erhalten, und im Jahre 1901 von Manoukian²⁾, dem es ebenso wenig gelang, im *p*-Xylylenbromid, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, die zwei Methylengruppen durch den Rest $>\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ des Anilins oder durch sekundäre Basen mit einander zu verknüpfen. Es entstand so allmählich die Ansicht, daß an einen aromatischen Ring nur in *ortho*-Stellung ein zweiter Ring angegliedert werden kann. Zu einer erneuten Inangriffnahme der Frage, ob nicht doch auch andere als *ortho*-ständige Wasserstoffatome des Benzolrings überbrückt werden können, bin ich durch die immer mehr sich befestigende Überzeugung angeregt worden, daß im Gebiete der Ringschließung neben der Gliederzahl so viele andere

¹⁾ B. 21, 28 [1888].

²⁾ B. 34, 2082 [1901].