

275. O. Paal: Über die stufenweise katalytische Hydrogenisation mehrfach ungesättigter Verbindungen.

[Aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. Juli 1912.)

In einer früheren Mitteilung habe ich in Gemeinschaft mit W. Hartmann über die stufenweise Reduktion eines Acetylenderivates, der Phenyl-propionsäure¹⁾, berichtet, die in Gegenwart von kolloidalem Palladium als Wasserstoffüberträger bei Anwendung der zur Halbreduktion erforderlichen Menge Wasserstoff glatt in die niedrigst schmelzende Modifikation der Isozimtsäure übergeht, die ihrerseits bei weiterer Hydrogenisation Hydrozimtsäure liefert. Im Anschluß hieran wurden kürzlich in Gemeinschaft mit den HHrn. Chr. Goes und B. Schöniger Versuche über die stufenweise Hydrogenisation von organischen Verbindungen, die zwei Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten, in Angriff genommen. Wenn auch unsere Beobachtungen sich bisher nur auf ein kleines Versuchsmaterial erstrecken, so sehen wir uns doch im Hinblick darauf, daß in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten auf dem Gebiete der katalytischen Hydrogenisation gearbeitet wird, veranlaßt, unsere Versuchsergebnisse kurz mitzuteilen, um uns das erschlossene Arbeitsgebiet für einige Zeit zu reservieren.

Unsere Versuche erstrecken sich bisher auf folgende sechs Verbindungen: Cinnamal-aceton, Cinnamal-malonsäure, Piperinsäure und Piperin einerseits, Phoron und Dibenzal-aceton andererseits. Erstere 4 Substanzen enthalten die beiden Doppelbindungen in benachbarter Stellung (konjugierte Bindungen nach J. Thiele); in den beiden letzteren Körpern sind die beiden Kohlenstoff-Doppelbindungen durch ein Kohlenstoffatom getrennt. Die beiden Säuren wurden als Natriumsalze in wäßriger Lösung, das Piperin und die 3 Ketone in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Palladiumsol mit gasförmigem Wasserstoff behandelt und der Versuch unterbrochen, wenn auf 1 Molekül der ungesättigten Verbindung gerade 1 Molekül Wasserstoff, also die zur Halbreduktion erforderliche Menge des Gases, verbraucht war. Hierbei ergab sich das bemerkenswerte Resultat, daß nur Phoron und Dibenzal-aceton stufenweise hydrogenisiert werden unter Bildung von *i*-Butyl-*i*-butenyl-keton bzw. Benzyl-benzal-aceton, während die konjugierte C:C-Bindungen enthaltenden vier erstgenannten Verbindungen je zur Hälfte unverändert blieben, zur anderen Hälfte vollständige Hydrogenisation unter Übergang beider Doppelbindungen in einfache erfuhren.

¹⁾ B. 42, 3930 [1909].

Andere mehrfach ungesättigte aliphatische Alkohole und Aldehyde, in denen die Kohlenstoff-Doppelbindungen durch mehr als ein Kohlenstoffatom getrennt sind, erwiesen sich nach in Gemeinschaft mit B. Schöninger angestellten Versuchen, über die später berichtet werden soll, ebenfalls der stufenweisen Hydrogenisation zugänglich.

Soweit das bisher vorliegende kleine Versuchsmaterial einen Schluß zu ziehen erlaubt, sind also nur solche organische Verbindungen mit zwei Kohlenstoff-Doppelbindungen einer stufenweisen katalytischen Reduktion fähig, in denen die Doppelbindungen mindestens durch ein Kohlenstoffatom getrennt sind.

Sollte sich diese Regel weiter bestätigen, so könnte bei mehrfach ungesättigten Verbindungen unbekannter Konstitution die Methode der Halbreduktion zur Entscheidung herangezogen werden, ob sich die Doppelbindungen in benachbarter Stellung befinden oder nicht.

Die Ausführung der Versuche geschah in dem von Paal und Gerum beschriebenen, mit Gasbürette verbundenen Schüttelgefäß¹⁾, und zwar wurden entweder Schüttelgefäß und Bürette mit Wasserstoff gefüllt und die Reduktion in dem Augenblick unterbrochen, wo eben die für die Halbreduktion erforderliche Menge Wasserstoff verbraucht worden war, oder es wurde das Schüttelgefäß mit Kohlendioxyd gefüllt und die berechnete Menge Wasserstoff mittels der Gasbürette zugeführt. In diesem Falle verlief der Prozeß etwas langsamer, da der Wasserstoff infolge seiner Verdünnung durch das Kohlendioxyd im Schüttelgefäß seinem Partialdruck entsprechend langsamer vom Palladium adsorbiert wird, als in unverdünntem Zustande.

Versuche zur Halbreduktion von Verbindungen mit benachbarten Kohlenstoffdoppelbindungen.

I. Cinnamal-aceton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. Als Wasserstoffüberträger diente bei allen Versuchen ein nach der Methode von Paal-Amberger²⁾ dargestelltes Präparat von kolloidalem Palladium, das in trockenem Zustande 50% Palladium enthielt.

2.0034 g des Ketons, in 50 ccm Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 0.02 g kolloidalem Palladium (= 0.01 Pd) in 5 ccm Wasser vermischt, die Flüssigkeit in das Schüttelgefäß gegeben, mit 1 ccm Alkohol nachgespült und der mit Kohlendioxyd gefüllte Apparat mit der wasserstoffhaltenden Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) verbunden.

Zur Halbreduktion der angewandten Menge des Ketons sind 261.2 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm), entsprechend 283 ccm bei der Versuchstemperatur von 12° und 742 mm Barometerstand, erforderlich. Nachdem aus der Gas-

¹⁾ B. 41, 813 [1908].

²⁾ B. 37, 124 [1904]; 38, 1398 [1905].

bürette etwas Wasserstoff in das Schüttelrohr hinübergedrückt worden war, wurde die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Die angewandten 283 ccm Gas waren nach ungefähr 4 Stunden verbraucht. Die Lösung wurde vorsichtig verdunstet, der Rückstand mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen das Lösungsmittel abdestilliert.

Der fast farblose, ölige Rückstand schied beim Stehen in der Kälte reichlich derbe Nadeln aus, die sich von dem Öl durch Behandeln mit leicht flüchtigem Petroläther, der ganz wenig Äther enthielt, trennen ließen. Der nach dem Verdunsten des Äther-Petroläther-Gemisches hinterbleibende Rückstand schied auch bei längerem Stehen in der Winterkälte keine Krystalle mehr ab und wog 1.102 g. Die Krystalle schmolzen bei 67° und waren somit unverändertes Cinnamal-aceton (Schmp. 68°). Die ölige Substanz, deren Menge, wie angegeben, ein wenig mehr als die Hälfte des angewandten Ketons betrug (wahrscheinlich enthielt sie noch eine Spur unverändertes Keton gelöst), war durch Hydrogenisation beider Doppelbindungen entstandenes Methyl- δ -phenylbutyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, das kürzlich nach der gleichen Methode, aber unter Anwendung von überschüssigem Wasserstoff von W. Borsche¹⁾ dargestellt worden war.

II. Cinnamal-malonsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(COOH)_2$. Die Säure wurde als Natriumsalz in wäßriger Lösung der Hydrogenisation unterworfen.

4 g der Säure wurden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, auf 50 ccm verdünnt, in das Schüttelgefäß gegeben, Wasserstoff bis zur vollständigen Verdrängung der Luft durchgeleitet und der Apparat dann mit der Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbunden. Nach dem Einsaugen von 0.1 g kolloidalem Palladium (= 0.05 g Pd), in 12 ccm Wasser gelöst, wurde die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Die zur Halbreduktion erforderliche Menge Wasserstoff berechnete sich zu 447.1 ccm (10°, 734 mm) = 411.5 ccm (0°, 760 mm). Der Versuch wurde nach Verbrauch dieses Gasvolumens sofort dadurch unterbrochen, daß man die Schlauchverbindung zwischen Bürette und Schüttelgefäß entfernte, die beiden Hähne des letzteren öffnete und sofort den Wasserstoff durch Hineinblasen von Luft verdrängte. Die Flüssigkeit wurde dann angesäuert, wodurch ein Gemisch von Kolloid und Säure ausfiel, die nach dem Auswaschen mit nicht zuviel Wasser durch Auskochen mit Alkohol von ersterem getrennt wurde.

Nach dem Verdunsten der Lösung hinterblieben 1.9 g eines gelben, krystallinischen Rückstandes, der bei 198° schmolz und sich als unveränderte Cinnamal-malonsäure erwies. Es war also fast die Hälfte der angewandten Substanz unverändert zurückgewonnen worden. Dem wäßrigen Filtrat von der ausgefallten Säure konnte

¹⁾ B. 44, 2942 [1911].

das in Wasser lösliche Reduktionsprodukt durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entzogen werden. Es hinterblieb nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als weiße, krystallinisch-strahlige Masse im Gewicht von 2.136 g, die sich mit der kürzlich von W. Borsche¹⁾ beschriebenen ω -Phenyl-*n*-propyl-malonsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, identisch erwies.

0.1163 g Sbst.: 0.2735 g CO_2 , 0.0649 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.83, H 6.35.

Gef. » 63.14, » 6.24.

III. Piperinsäure, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot COOH$.

2 g käufliche Piperinsäure wurden in Wasser suspendiert und durch tropfenweisen Zusatz von Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Die auf 80 ccm verdünnte Lösung wurde in der schon beschriebenen Weise unter Zusatz von 0.05 g kolloidalem Palladium (= 0.025 g Pd) in dem mit Wasserstoff gefüllten Schüttelgefäß mit der zur Halbreduktion erforderlichen Menge von 222.9 ccm Wasserstoff (10° , 736 mm) = 205.7 ccm (0° , 760 mm) behandelt, die nach 4 Stunden verbraucht waren. Der Inhalt des Schüttelrohrs, mit Schwefelsäure angesäuert, lieferte eine krystallinische Fällung, die nach dem Auswaschen und Trocknen mit Alkohol ausgekocht wurde, wobei das kolloidale Palladium ungelöst blieb.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisierte unveränderte Piperinsäure. Das Filtrat davon wurde zur Trockne gebracht und mit Ligroin ausgekocht, in dem Piperinsäure unlöslich ist, während das Reduktionsprodukt in Lösung ging. Im ganzen wurden so 0.854 g Piperinsäure, also nahezu die Hälfte der angewandten Menge, zurückgewonnen. Die Säure schmolz bei $204-208^\circ$ und zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. $214-215^\circ$.

Aus der Ligroinlösung krystallisierten 0.87 g des Reduktionsproduktes aus, wozu noch 0.0218 g kamen, die durch Ausschütteln des wäßrigen Filtrats und Waschwassers von der Fällung mit Schwefelsäure mittels Äther erhalten wurden, so daß zusammen 0.8918 g Reduktionsprodukt resultierten, das nach einmaligem Umkrystallisieren bei $90-91^\circ$ schmolz. Schmelzpunkt und Analyse der Substanz weisen darauf hin, daß in dem Reduktionsprodukt fast reine Tetrahydro-piperinsäure, $CH_2O_2 : C_6H_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$, vorliegt.

0.0881 g Sbst.: 0.209 g CO_2 , 0.0482 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.83, H 6.35.

Gef. » 64.70, » 6.12.

Ein zweiter unter denselben Bedingungen und mit den gleichen Mengen ausgeführter Reduktionsversuch, bei dem die zur Halbreduktion erforderliche Menge Wasserstoff in 2 Stunden 45 Minuten aufgenommen worden war, ergab

¹⁾ B. 45, 622 [1912].

fast genau dasselbe Resultat wie der vorstehend angeführte. Auch diesmal wurden annähernd gleiche Mengen von unveränderter Piperinsäure und Tetrahydro-piperinsäure isoliert. Die Analyse der letzteren ergab folgendes, auf die Zusammensetzung der Tetrahydro-säure stimmende Resultat:

0.156 g Subst. 0.37 g CO₂, 0.0877 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₄. Ber. C 64.83, H 6.35.

Gef. » 64.69, » 6.29.

IV. Piperin, CH₂O₂:C₆H₃.CH:CH.CH:CH.CO.NC₅H₁₀.

1.9826 g des Alkaloids wurden in 75 ccm Alkohol gelöst, dazu 0.1 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd), in 7 ccm Wasser gelöst, gegeben und auf die im mit Kohlendioxyd gefüllten Schüttelgefäß befindliche Mischung die zur Halbreduktion nötige Menge Wasserstoff = 167.3 ccm (12°, 749 mm) = 155.85 ccm (0°, 760 mm) einwirken gelassen. Die Absorption des Gases nahm 2 Stunden in Anspruch. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert und dieser verdunstet.

Es hinterblieb eine öldurchtränkte Krystallmasse, der durch Behandeln mit einer Mischung von 1 Tl. Äther mit 4 Tln. niedrig siedendem Petroläther die ölige Substanz entzogen wurde. Der ölige Rückstand wog nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 0.9594 g (theoretische Menge 1.005 g), blieb auch bei niedriger Temperatur flüssig und erwies sich identisch mit dem kürzlich von A. Skita¹⁾ und W. Borschep²⁾ dargestellten Tetrahydro-piperin, CH₂O₂:C₆H₃.(CH₂)₄.CO.NC₅H₁₀. Die andere krystallisierte Hälfte der angewandten Substanz schmolz ohne weitere Reinigung bei 126° (Schmelzpunkt des reinen Piperins 129°) und war unverändertes Piperin. Es war also auch in diesem Falle die Hälfte der angewandten Substanz unverändert geblieben, die andere Hälfte vollständig reduziert worden.

Halb-reduktion von Verbindungen mit durch ein Kohlenstoffatom getrennten .C:C-Bindungen.

V. Phoron, (CH₃)₂C:CH.CO.CH:C(CH₃)₂, wird außerordentlich leicht und rasch durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium reduziert, wie aus folgenden 2 Versuchen hervorgeht.

Im ersten Versuch wurden 4 g Phoron in 4 ccm Alkohol gelöst und unter Anwendung von 0.01 g Palladium in der schon angegebenen Art reduziert. Für die Halb-reduktion waren erforderlich 752.4 ccm Wasserstoff³⁾ (17°, 734 mm) = 649.7 ccm (0°, 760 mm), die in 86 Minuten verbraucht waren, worauf der Versuch sofort unterbrochen wurde.

¹⁾ B. 44, 2866 [1911].

²⁾ B. 44, 2942 [1911].

³⁾ Unter Berücksichtigung der Tension des Alkoholdampfes. In die Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Wasserstoff-Büretten wurde ebenfalls etwas Alkohol gegeben.

Das Reduktionsprodukt siedete bis auf einen ganz geringen Vor- und Nachlauf bei 176°.

Beim zweiten Versuch kamen 10 g Phoron in Anwendung, die, in 10 ccm reinem Methylalkohol gelöst, in Gegenwart von 0.01 g Palladium der Halb- reduktion unterworfen wurden. Die dazu erforderliche Menge von 1911.4 ccm Wasserstoff (12.5°, 735.5 mm) = 1624 ccm (0°, 760 mm) wurden in 3 Stunden 35 Minuten verbraucht.

Die Halbreduktion war fast quantitativ verlaufen. Das Pro- duktionsprodukt bildete eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die den angegebenen Sdp. 176° besaß:

Analyse der Präparate von beiden Darstellungen:

0.2431 g Sbst.: 0.6803 g CO₂, 0.2504 g H₂O. — 0.1486 g Sbst.: 0.4174 g CO₂, 0.1539 g H₂O.

C₉H₁₆O. Ber. C 77.07, H 11.51.
Gef. » 76.32, 76.61, » 11.53, 11.59.

Die Präparate waren nur zweimal destilliert worden und ent- hielten vielleicht noch Spuren von Alkohol, daher der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt.

Der Sdp. 176° des Dihydro-phorons (Isobutyl-*i*-butenyl- keton), (CH₃)₂CH.CH₂.CO.CH:C(CH₃)₂, liegt zwischen dem des Phorons (165°) und seiner Tetrahydroverbindung, Valeron (196°), die wir ebenfalls aus dem Phoron unter Anwendung überschüssigen Wasserstoffs erhalten hatten, und das schon vorher von A. Skita¹⁾ nach seiner Reduktionsmethode dargestellt worden war.

Das *i* Butyl-*i*-butenyl-keton liefert mit Semicarbazid ein aus Ligroin in weißen Nadelchen krystallisierendes einheitliches Semicarbazon, C₄H₉.C(C₄H₇):N.NH.CO.NH₂, vom Schmp. 133—134°.

0.1175 g Sbst.: 22.1 ccm N (13.5°, 734 mm).

C₁₀H₁₉ON₃. Ber. N 21.32. Gef. N 21.48.

VI. Dibenzal-aceton, (C₆H₅.CH:CH)₂CO. Da das Keton in kaltem Alkohol ziemlich schwer, leicht dagegen in Benzol löslich ist, haben wir die Substanz, um bei der Reduktion nicht allzu viel Lösungs- mittel anwenden zu müssen, in wenig Benzol gelöst und die Lösung soweit mit Alkohol verdünnt, daß nach Zusatz des konzentrierten Palladiumhydrosols weder dieses noch das Keton gefällt wurde.

2 g Dibenzalacetone wurden in 10 ccm Benzol gelöst, 100 ccm Alkohol zugegeben, die Lösung in das Schüttelgefäß eingefüllt, dieses nach Ver- drängung der Luft durch Wasserstoff mit der Wasserstoffbürette verbunden und dann eine Lösung von 0.1 g kolloidalem Palladium (= 0.05 g Palladium) in 8 ccm Wasser eingesaugt. Beim Zuließen der wäßrigen Palladiumlösung

¹⁾ B. 43, 3396 [1910].

zum Alkohol-Benzol-Gemisch trat weder Fällung noch Trübung ein, das als Hydrosol angewandte Kolloid blieb als Organosol in dem Flüssigkeitsgemisch, das nur noch 7 Vol.-Proz. Wasser enthielt, gelöst. Die zur Halb-
reduktion nötige Menge Wasserstoff = 212.2 ccm (12°, 727 mm) = 191.7 ccm (0°, 760 mm) war nach 40 Minuten verbraucht, worauf die Lösung sofort der weiteren Einwirkung des Wasserstoffs entzogen wurde.

Das Reduktionsprodukt bildete nach Entfernung des Palladiums und des Lösungsmittels eine gelblich gefärbte, krystallinische Masse, die nur ganz wenig einer öligen Substanz, Dibenzyl-aceton, enthielt, die durch Waschen mit wenig Pentan beseitigt wurde. Das Hauptprodukt der Reduktion wurde durch Auskochen mit Pentan oder niedrig siedendem Petroläther in Lösung gebracht und so von einem weißen, höher schmelzenden Nebenprodukt getrennt, das in diesen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Dieses zeigte von verschiedenen Darstellungen her Schmelzpunkte von 196°, 189° und 220°. Das in Pentan oder Petroläther lösliche Hauptprodukt der Reduktion, von verschiedenen Darstellungen stammend, wies teils den richtigen Schmp. 53—54° des schon vor einigen Jahren von Harries¹⁾ aus Benzylaceton und Benzaldehyd dargestellten Benzyl-benzal-acetons, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, auf, teils wurden Produkte erhalten, die unscharf schmolzen, nach dem Wiedererstarren aber Schmelzpunkte zeigten, die zwischen 50° und 56° lagen, im wesentlichen also auch aus Benzyl-benzal-aceton bestanden, das noch eine kleine Menge höher schmelzender Substanz enthielt, wie sich aus dem trüben Schmelzfluß ergab. Diese Beimengung bestand höchst wahrscheinlich aus unverändertem Dibenzal-aceton, da, entsprechend dem als geringfügiges Nebenprodukt entstandenen Dibenzyl-aceton, eine dieser äquivalente Menge des Ausgangsmaterials unangegriffen bleiben mußte.

0.1447 g Sbst.: 0.4553 g CO_2 , 0.0843 g H_2O .

$C_{17}H_{16}O$. Ber. C 86.39, H 6.83.

Gef. » 85.82, » 6.52.

Bemerkenswert erscheint, daß die Lösungen des durch Halb-
reduktion entstandenen Benzyl-benzal-acetons sich beim Stehen am Licht, besonders rasch im direkten Sonnenlicht, in weiße, hochschmelzende Substanzen verwandeln, und zwar wurde sowohl eine bei 125—126° schmelzende Substanz als auch ein zweiter, unscharf bei 180—188° sich verflüssigender Körper beobachtet. Erstere Substanz ist vielleicht identisch mit dem kürzlich von W. Borsche²⁾ beschrie-

¹⁾ A. 330, 233.

²⁾ B. 45, 46 [1912].

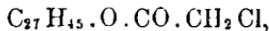
benen Nebenprodukt. Ob es sich bei diesen hochschmelzenden Substanzen um reine Polymerisationprodukte handelt, oder ob auch der Luftsauerstoff an ihrer Entstehung beteiligt ist, muß dahingestellt bleiben. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

276. Otto Diels und Erich Stamm: Über die Gewinnung basischer Abkömmlinge des Cholesterins und die Darstellung des α -Cholestylamins.

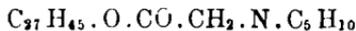
[Aus dem Chem. Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1912.)

Das durch Behandlung von Cholesterin mit Chloracetylchlorid sehr leicht entstehende [Chlor-acetyl]-cholesterin,



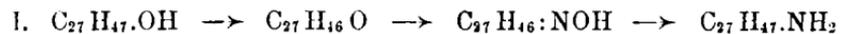
läßt sich durch Umsetzung mit Piperidin in das [Piperido-acetyl]-cholesterin:



überführen, das in Parallele zu setzen ist zu dem von Abderhalden und Kautzsch¹⁾ aus Cholesterin und Glycylchlorid gewonnenen Glycylcholesterin. Das letztere in analoger Weise durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylcholesterin darzustellen, ist uns nicht gelungen.

Dagegen haben wir die Darstellung des α -Cholestylamins ohne Schwierigkeit durchführen können.

Zur Gewinnung dieser Verbindung, die sehr ähnlich ist mit dem kürzlich von A. Windaus und J. Adaml²⁾ beschriebenen Cholesterylamin, gingen wir aus von dem von O. Diels und E. Abderhalden³⁾ aufgefundenen α -Cholestanol (I), das nach der Auffassung von A. Windaus⁴⁾ als Cyclocholesterin (II) aufzufassen ist. Es wurde zunächst zum α -Cholestanon oxydiert und dieses über das Oxim zum Amin reduziert:



Das letztere soll näher untersucht werden, und es sei nur noch mit wenigen Worten auf die eigentümlichen physikalischen Eigenschaften des α -Cholestanon-oxims hingewiesen, die sich auch bei

¹⁾ H. 65, 71 [1910].

²⁾ B. 44, 3051 [1911]. ³⁾ B. 39, 884 [1906]. ⁴⁾ B. 40, 2637 [1907].