

3. 3-Anisoyl-cholsäure-methylester,
 4 R-C₂₃H₃₆(CO₂CH₃)(OH)₂(O.CO.C₆H₄.OCH₃)⁷).

Aus 2.1 g Cholsäure-methylester in 21 ccm Pyridin durch 3.4 g Anisäurechlorid. Die Reinigung des Rohproduktes war mit erheblichen Verlusten verbunden. Derbe, zu Sternchen vereinigte Nadeln (aus Methylalkohol) vom Schmp. 188^o.

0.0903 g Sbst.: 0.0784 g AgJ. — C₃₃H₄₈O₇. Ber. OCH₃ 11.15. Gef. OCH₃ 11.48.

4. 3-*p*-Nitrobenzoyl-cholsäure-methylester,
 4 R-C₂₃H₃₆(CO₂CH₃)(OH)₂(O.CO.C₆H₄.NO₂)⁸).

Aus 4.2 g Cholsäure-methylester in 35 ccm Pyridin und 7.5 g pulverisiertem *p*-Nitro-benzoylchlorid, das in kleinen Portionen unter Kühlung eingetragen wurde. Binnen kurzem war die Mischung zu einem Krystallbrei erstarrt, den wir nach halbtägigem Stehen wie üblich aufarbeiteten. Das Rohprodukt wurde durch Digestion mit kalter verd. Natriumcarbonat-Lösung von *p*-Nitro-benzoesäure befreit und nach dem Trocknen wiederholt aus einem Gemisch von Chloroform, in dem es sich spielend leicht löst, und Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Spieße, die sich bei 217—218^o verflüssigen. Ausbeute etwa 70% d. Th.

0.1258 g Sbst.: 0.3086 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — 0.1089 g Sbst.: 2.5 ccm N (19^o, 755 mm).
 C₃₂H₄₄O₆N. Ber. C 67.22, H 7.94, N 2.44. Gef. C 66.92, H 8.13, N 2.65.

p-Nitrobenzoyl-redukto-dehydrocholsäure-methylester: 0.57 g des Cholsäure-esters in 6 ccm Eisessig wurden mit 0.2 g Chromtrioxyd bei Zimmertemperatur bis zu vollständigem Farbumschlag sich selbst überlassen, danach durch Wasser ausgefällt. Der Niederschlag setzte sich aus seiner Lösung in Essigester + Methylalkohol in farblosen Tafeln mit schräg abgeschnittenen Ecken ab. Sie schmolzen bei 191—192^o und stimmten in ihren Eigenschaften völlig mit einem Präparat überein, das wir uns zum Vergleich aus Redukto-dehydrocholsäure-methylester und *p*-Nitro-benzoylchlorid bereitet hatten.

320. Paul Baumgarten: Über den Abbau des Pyridins zu Glutaconsäuredialdehyd und dessen Rückverwandlung in Pyridin (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1924.)

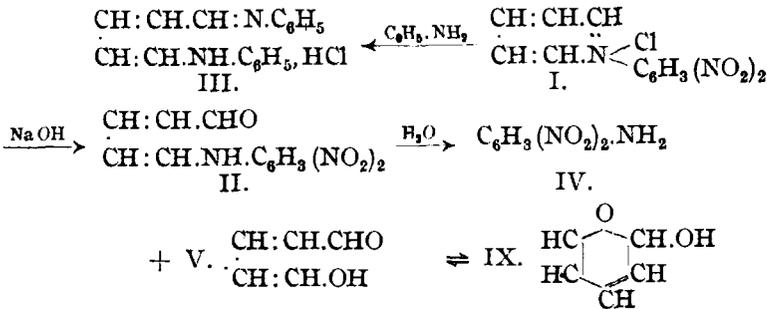
Nach Th. Zincke¹) vereinigt sich Pyridin mit 2.4-Dinitro-1-chlorbenzol zu Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid (I), und dieses wird durch die Behandlung mit Alkali oder etlichen primären und sekundären Aminen zu intensiv gefärbten Abkömmlingen des Glutaconaldehyds (II, III) aufgespalten. W. König²) fand, daß auch Bromcyan, Phosphor-pentachlorid und andere mehr mit Pyridin Additionsprodukte liefern, welche gleichfalls durch gewisse Amine unter Sprengung des Pyridinringes in diese Derivate übergehen.

¹) Nach Versuchen von Hrn. R. Frank.

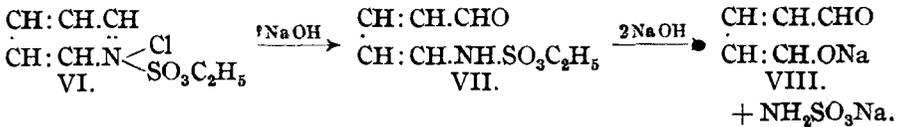
²) Nach Versuchen der HHrn. O. Weickert und R. Frank.

¹) A. 330, 361, 333, 296, 338, 107, 341, 365, 353, 380, 408, 285; J. pr. [2] 82, 1.

²) J. pr. [2] 69, 105, 70, 19, 83, 412 u. 325; vergl. auch Reitzenstein und Breuning, J. pr. [2] 83, 97, und die Aufspaltung des Pyridins durch Natriumbisulfid von Bucherer und Schenkel, B. 41, 1346 [1908], 43, 2598 [1910].



Gegenstand der hier beschriebenen Versuche war die Einwirkung von Chlorsulfonsäure-äthylester auf Pyridin. Auch der Chlorsulfonsäure-ester bildet mit Pyridin ein Additionsprodukt VI; doch wurde dieses bei den gewählten Bedingungen — Gegenwart von Alkalien — aufgespalten und gleich bis zum Glutaconaldehyd abgebaut. Das andere stickstoff-haltige Spaltstück wurde als Sulfaminsäure erkannt.



Es war so gelungen, bis zum Glutaconaldehyd selbst zu kommen, und zwar lag er in seiner Enolform als Natriumsalz des δ -Oxy- α, γ -butadien- α -aldehyds (VIII) vor. Bisher war es nicht geglückt, ihn zu isolieren. Zincke³⁾ zerlegte wohl die Verbindung II durch Kochen mit konz. Salzsäure, wobei er aber nur Dinitranilin (IV) gewinnen konnte, während das andere Spaltstück V, eben der Aldehyd, nur in der Lösung mittels Anilins als Dianilid (III) identifiziert werden konnte.

Während das gelbbraune Natriumsalz des Oxy-butadien-aldehyds für sich oder in Lösung eine durchaus beständige Verbindung ist, verändert sich der durch Säuren in wäßriger Lösung frei gemachte Aldehyd augenfällig, indem die anfangs klare und nahezu ungefärbte Lösung dunkler wird, sich trübt und nach kurzer Zeit einen schwärzlichen Niederschlag abscheidet. Beständiger ist die aus der wäßrigen, durch Ausschütteln gewonnene ätherische Lösung. Auch sie verändert sich zwar beim Stehen durch dunkelfarbige Ausscheidungen, doch erst nach Tagen. Bei dem Versuch indessen, den Aldehyd durch Verdunsten des Äthers zu isolieren, hinterblieb nur ein dunkel gefärbtes, hartes Produkt, welches in Äther nunmehr unlöslich war. Die Untersuchung dieses wie auch des Rückstandes aus der wäßrigen Lösung steht noch aus. Daß der Aldehyd in der ätherischen Lösung tatsächlich vorliegt, wird durch die daraus erfolgte Isolierung eines Derivats bewiesen.

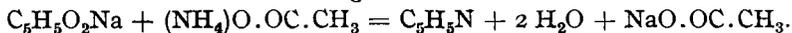
Als Oxy-aldehyd V läßt er sich mit Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid acylieren. Das Acetyl- wie Benzoylprodukt sind wohlcharakterisierte Körper. Ihre freie Carbonylgruppe kann durch Phenylhydrazin nachgewiesen werden. Das entstehende Phenylhydrazon ist indessen für sich nicht beständig, sondern verändert sich unter Wassertritt weiter. Der enol-Glutaconaldehyd (V) kann auch in der des-

³⁾ A. 390, 367.

motropen Form IX⁴⁾ vorliegen. Dafür spricht das Vorhandensein zweier Modifikationen des Natriumsalzes des Oxy-aldehyds, einer gelbbraunen und einer dunkelroten.

Als Dialdehyd, $\text{OHC}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, bildet der Glutaconaldehyd mit 2 Molen Disulfit eine Natriumdisulfit-Verbindung. Auch mit Phenyl-hydrazin reagiert er momentan. Das entstehende Phenyl-hydrazon ließ sich indessen nicht durch Umkrystallisieren reinigen. Ebenso verhielt sich das aus *p*-Bromphenyl-hydrazin hergestellte Hydrazon. Doch ergab eine Brom- und Stickstoff-Bestimmung an der ungereinigten Substanz leidliche Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten für ein Di-*p*-bromphenylhydrazon. Das mit salzsaurem Anilin erhaltene Dianilid erwies sich als identisch mit dem von Zincke⁵⁾ beschriebenen.

Es war vorauszusehen, daß der Glutaconaldehyd sich mit Ammoniak unter Wasseraustritt zu Pyridin vereinigt, ganz ähnlich wie β -Chlor-pyridin aus α -Chlor-glutaconaldehyd und Ammoniak gebildet wird⁶⁾. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes vom Oxy-aldehyd mit Ammoniumacetat ging in der Tat mit dem Wasserdampf Pyridin über, das am Geruch erkannt und durch seine Verbindungen mit Metallsalzen identifiziert wurde:



Der Mechanismus der Reaktion ist noch nicht aufgeklärt. Er wird zusammen mit den weiteren Umwandlungen des Glutaconaldehyds und seiner Derivate und der Einwirkung des Chlorsulfonsäure-esters auf Pyridin und seine Abkömmlinge Gegenstand eingehender Untersuchungen werden.

Beschreibung der Versuche.

Aufspaltung des Pyridins.

33 g (ca. 3 Mol) Natriumhydroxyd wurden in 125 ccm Wasser gelöst; in der Lösung wurden 20 g (1 Mol) Pyridin suspendiert und in diese unter Eiskühlung und Schütteln nach und nach 36.5 g (1 Mol) Chlorsulfonsäure-ester gegeben. Die sich tiefdunkelrot färbende Lösung ließ man über Nacht stehen. Es schied sich das Natriumsalz des Oxy-butadien-aldehyds aus. Man saugte ab, wusch mit Eiswasser, trocknete. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit heißem Methylalkohol mehrmals ausgezogen. Beim Einengen der Auszüge schied sich das Natriumsalz des Oxy-aldehyds kristallinisch aus. Man trocknete an der Luft auf Ton. Ausbeute an $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$ 12.5 g, d. s. 31.7% d. Th.

Die vom Natriumsalz des Oxy-aldehydes befreite Reaktionsflüssigkeit wurde mit den Rückständen des Rohproduktes, welche in Methylalkohol unlöslich waren, vereinigt, mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt, ein Teil filtriert und von dem Filtrate 10 ccm mit Bariumchlorid-Lösung gefällt. Nachdem vom ausgefallenen Bariumsulfat befreit worden war, säuerte man mit Salzsäure an, versetzte noch mit Bariumchlorid-Lösung und erhitzte. Erst auf Zusatz einer Lösung von Ammoniumnitrit trat eine erneute Fällung von Bariumsulfat ein. Diese hat ihre Ursache in der bei der Reaktion gebildeten, erst durch Nitrit zerstöbaren Sulfaminsäure. Der Menge des nachgefallenen Bariumsulfates (1.0569 g) entsprechen 0.44 g Sulfaminsäure. Rechnet man auf die Gesamtmenge um, so ergibt sich, daß bei der Reaktion 8.8 g Sulfaminsäure gebildet worden sind, das sind 36.5% der theoretisch zu erwartenden. Dieser Wert stimmt unter Berücksichtigung, daß gewisse Mengen des Oxy-aldehydes in der Reaktionsflüssigkeit gelöst bleiben⁷⁾, mit der Ausbeute an Natriumsalz überein.

⁴⁾ A. 338, 108; J. pr. [2] 70, 22. ⁵⁾ A. 333, 316.

⁶⁾ Hantzsch, B. 22, 2835 [1889].

⁷⁾ Es gelingt, sie daraus mit salzsaurem Anilin als Dianilid zu fällen.

Natriumsalz des δ -Oxy- α, γ -butadien- α -aldehyds (VIII).

Die Analysensubstanz war aus heißem Wasser umkrystallisiert worden. Die an der Luft auf Ton getrockneten Krystalle sind glänzend und von gelbbrauner Farbe. Sie sind in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol löslich. Krystallisiert man nicht das mit Methylalkohol ausgezogene, sondern das rohe verunreinigte Produkt aus heißem Wasser um, so erhält man dunkelrote Blättchen von derselben Zusammensetzung wie die der gelbbraunen Krystalle. Es liegen hier jedenfalls zwei Modifikationen vor. Die Krystalle verlieren schon bei Zimmertemperatur ihr Krystallwasser.

Zur Analyse wurde in der Vakuumtrockenpistole bei 100° getrocknet.

0.7042 g Sbst.: 0.1647 g H_2O . — $C_5H_5O_2Na + 2H_2O$. Ber. H_2O 23.7. Gef. H_2O 23.39.
0.1804 g Sbst.: 0.1060 g Na_2SO_4 . — $C_5H_5O_2Na$. Ber. Na 19.16. Gef. Na 19.03.

Die wäßrige Lösung reduziert momentan Silbernitrat-Lösung zu metallischem Silber. Mit den wäßrigen Lösungen von Metallsalzen gibt sie vielfach gefärbte Niederschläge, wohl die entsprechenden Salze des Oxyaldehyds. Dargestellt wurde das Bariumsalz.

Man löse das Natriumsalz in möglichst wenig Wasser und versetze mit einer konz. Lösung von Bariumchlorid. Es fiel sofort das Bariumsalz in feinen Krystallen aus. Das so gewonnene Präparat wurde nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es bildet lufttrocken ein gelbrotes Krystallpulver.

0.3031 g Sbst.: 0.0653 g H_2O . — $C_{10}H_{10}O_4Ba + 5H_2O$. Ber. H_2O 21.37. Gef. H_2O 21.54.
0.0816 g Sbst.: 0.0569 g $BaSO_4$. — $C_{10}H_{10}O_4Ba$. Ber. Ba 41.44. Gef. Ba 41.03.

Der freie

Glutaconsäuredialdehyd oder Oxy-butadien-aldehyd

wurde in reiner Form bisher nicht isoliert. Wie in der Einleitung beschrieben, wird die rote Lösung des Natriumsalzes beim Ansäuern mit verd. Säuren vorübergehend fast farblos. In diesem Stadium kann man durch Ausschütteln mit Äther ziemlich beständige, rotgelbe, ätherische Lösungen gewinnen, welche den freien Glutaconsäurealdehyd enthalten. Identifiziert wurde er darin in Form seines Benzoylderivates. Man schüttelte den ätherischen Auszug mit einer Soda- oder Natriumhydroxyd-Lösung, wobei der Aldehyd in sein Natriumsalz und somit wieder in wäßrige Lösung überging. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf diese fiel das Benzoylderivat aus, welches in dem Schmp. $116-118^{\circ}$ und den sonstigen Eigenschaften mit dem unten beschriebenen übereinstimmt.

δ -Acetoxy- α, γ -butadien- α -aldehyd, $CH_3.CO.O.CH:CH.CH:CH.CHO$, wurde dargestellt durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Acetanhydrid, beide in äquimolekularem Verhältnis angewendet. Die dabei anfallende Substanz ist außer in Wasser in den gebräuchlichsten Medien löslich. Schwach bräunlich gefärbt, zersetzliche Nadeln nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther. Schmp. 75° .

0.1503 g Sbst.: 0.3302 g CO_2 , 0.0795 g H_2O .
 $C_7H_8O_3$. Ber. C 59.98, H 5.76. Gef. C 59.94, H 5.92.

δ -Benzoyloxy- α, γ -butadien- α -aldehyd, $C_6H_5.CO.O.CH:CH.CH:CH.CHO$, wurde in quantitativer Ausbeute unter Verwendung von Benzoylchlorid gewonnen. Die Substanz ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Petroläther. Man krystallisierte aus heißem Alkohol um, dem nach der Auflösung Wasser zugesetzt wurde. Überhitzung ist zu vermeiden, da sonst leicht Verharzung eintritt. Lange, feine, gelbe Nadeln, die bei $116-118^{\circ}$ schmelzen.

0.1595 g Sbst.: 0.4165 g CO_2 , 0.0740 g H_2O .
 $C_{12}H_{10}O_3$. Ber. C 71.27, H 4.99. Gef. C 71.24, H 5.19.

Umsetzung mit Phenyl-hydrazin.

0.6 g Benzoylverbindung wurden in heißem Alkohol mit 0.5 g Phenyl-hydrazin umgesetzt. Man beließ kurze Zeit auf dem Wasserbade, wobei die Reaktionsflüssigkeit zu einem Brei gelber Nadeln erstarrte. Ausbeute 0.7 g. Feine, gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 149—150°.

0.0762 g Sbst.: 0.2208 g CO₂, 0.0350 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 757 mm).

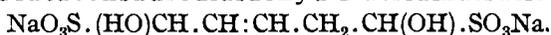
C₁₈H₁₄ON₂. Ber. C 78.80, H 5.14, N 10.22. Gef. C 79.03, H 5.14, N 10.3.

Wie die Analyse zeigt, handelt es sich nicht um ein Phenyl-hydrason. Dieses bildet sich zwar anfangs, verändert sich aber unter Austritt von 1 Mol. Wasser sofort weiter. Die Konstitution der Verbindung steht noch aus.

Glutaconsäuredialdehyd-dianil-Chlorhydrat (III)⁸⁾.

1.4 g Natriumsalz des Oxy-aldehyds wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 2.5 g Anilin in 10 ccm Salzsäure (D. 1.12) umgesetzt. Das Gemisch erstarrte bald zu einem dicken Brei roter Nadeln. Ausbeute 2.2 g (90%). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol blautstichige, bei nochmaligem rein carminrote Nadeln. Schmp. 139—140°. (Cl-Gehalt der bei 65° getrockneten Substanz 12.44%. Ber. 12.45%.)

Glutaconsäuredialdehyd-Natriumdisulfit,



1 g (1 Mol) Natriumsalz des Oxy-aldehyds löste man in wenig Wasser, gab 1 Mol Natriumhydroxyd, aus 0.15 g Natrium bereitet, hinzu und leitete unter Eiskühlung Schwefeldioxyd bis zur Sättigung ein. Die so erhaltene, nur noch schwach gelb gefärbte Lösung versetzte man mit Alkohol. Anfangs fiel die Disulfitverbindung ölig aus, erstarrte aber bald krystallinisch. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol trocknete man auf Ton an der Luft. Die Substanz ist ein etwas gelbstichiges, weißes, geruchloses Pulver, das in Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Erhitzen mit Säuren färbt sich die Lösung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd rot. Versetzt man nunmehr mit Anilin, so fällt ein dunkler, rotstichiger Niederschlag aus, und die Lösung färbt sich dunkelrot (Dianilid).

0.1541 g Sbst.: 0.0615 g Na₂SO₄. — 0.2376 g Sbst.: 0.3023 g BaSO₄. — 0.1056 g Sbst.: 0.0393 g H₂O.

C₈H₈O₈S₂Na₂ + 3H₂O. Ber. Na 12.77, S 17.80, H 3.92. Gef. Na 12.92, S 17.47, H 4.16.

Der Kohlenstoffwert lag um ca. 2% zu hoch, vermutlich infolge Absorption unveränderten Schwefeldioxyds.

Umsetzung mit *p*-Bromphenyl-hydrazin.

Zu 1 g (1 Mol) Natriumsalz in 20 ccm Wasser gab man die essigsäure Lösung von 2.4 g (2 Mol) *p*-Bromphenyl-hydrazin. Das gebildete Phenyl-hydrason fiel anfangs schmierig aus, erstarrte aber bald zu festen Massen. Man saugte ab und wusch mehrmals mit verd. Essigsäure aus, nachdem man gröbere Stücke vorher zerrieben hatte. Ausbeute 2.7 g (ber. 2.77 g). Die Substanz ist außer in Wasser und Petroläther in den gebräuchlichen Mitteln leicht löslich. Beim Versuch, sie umzukrystallisieren oder sie umzufällen, verharzte sie. Das Rohprodukt ist ein stark elektrisches, hellrot-braunes Pulver.

0.1191 g Sbst.: 0.0989 g AgBr. — 0.1298 g Sbst.: 13.4 ccm N (22°, 744 mm).

C₁₇H₁₆N₄Br₂. Ber. Br 36.65, N 12.85. Gef. Br 35.34, N 11.93.

Umwandlung des Glutaconaldehyds in Pyridin.

Man löste das Natriumsalz des Oxy-aldehyds in Wasser und destillierte nach Zugabe von festem Ammoniumacetat im Dampfstrome.

⁸⁾ A. 333, 316.

Es ging neben Ammoniak Pyridin über. Besonders angereichert war dieses in den ersten Anteilen des Destillats. Das Kondensat roch stark nach Pyridin. Man neutralisierte mit Salzsäure und versetzte mit Kupfersulfat- und Ammoniumrhodanid-Lösung. Es fiel ein leuchtend grüner Niederschlag von $(\text{CuPy}_2)(\text{SCN})_2$ ⁹⁾ aus. Man isolierte das Pyridin als Quecksilberdoppelsalz. Zu diesem Zweck versetzte man das Destillat zur Neutralisation des Ammoniaks mit so viel Salzsäure, daß es gegen Lackmus sauer reagierte, und fällte dann mit wäßriger Sublimat-Lösung im Überschuß das Quecksilberchlorid-Pyridin, $3 \text{ HgCl}_2, 2 \text{ Py}$ ¹⁰⁾, in feinen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt war nach dem ersten wie zweiten Umkrystallisieren aus heißem Wasser 194–195°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein aus reinem Pyridin und Sublimat hergestelltes Präparat, auch in der Mischprobe.

Zur weiteren Identifikation wurde das Quecksilbersalz mit Natronlauge destilliert, das Destillat salzsauer gemacht und mit Platinchlorwasserstoffsäure als Chloroplatinat gefällt. Schmp. 240–243° (unt. Zers.)¹¹⁾.

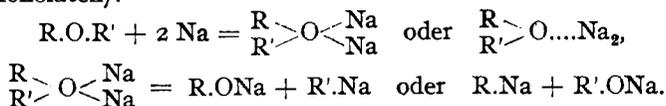
0.0961 g Sbst.: 0.0330 g Pt. — $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 34.36. Gef. Pt 34.34.

321. Paul Schorigin: Über die Zersetzung von Äthern durch metallisches Natrium, II.: Über die relative Bindefestigkeit verschiedener Radikale am Sauerstoffatom.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 9. August 1924.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ hatte ich gezeigt, daß viele Äther (besonders die aromatischen und fett-aromatischen) beim Erwärmen mit metallischem Natrium zersetzt werden. Als Hauptprodukte entstehen dabei einerseits die Phenole (bzw. Alkohole), andererseits die Kohlenwasserstoffe. Bezüglich des Mechanismus dieser Reaktion wurde von mir folgende Erklärung vorgeschlagen: Die Na-Atome lagern sich zuerst an das Sauerstoffatom, dann wird die Bindung des einen Radikals mit dem Sauerstoff gelöst, und die Na-Atome verbinden sich mit beiden einwertigen Resten; es entsteht dabei ein Gemisch von metall-organischen Na-Verbindungen und Na-Phenolaten (bzw. Alkoholaten):



Sind die beiden Radikale R und R' voneinander verschieden, so kann die Sprengung der Sauerstoffbindungen im allgemeinen nach 2 Richtungen erfolgen: $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ und $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$. In den Reaktionsbedingungen werden die Na-organischen Verbindungen weiter zersetzt unter Bildung von 1 Mol. eines gesättigten und von 1 Mol. eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes, z. B.: $2 \text{ Na.C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ Na}$, oder unter Bildung von 1 Mol. eines Kohlenwasserstoffes vom doppelten Molekulargewicht des Radikals,

⁹⁾ Spacu, C. 1922, IV 737. ¹⁰⁾ Gmelin-Kraut 5, 2, II 921.

¹¹⁾ Ladenburg, A. 247, 5.

¹⁾ I. Mitteilung: B. 56, 176 [1923]; in dieser Abhandlung finden sich folgende Druckfehler: S. 178, 1., 3. und 4. Zeile von oben in den Klammern steht: $t^\theta > 160^\circ$, und weiter: $t^\theta > 180^\circ$, $t^\theta > 220^\circ$; statt dessen ist zu lesen: $t^\theta \leq 160^\circ$, $t^\theta \leq 180^\circ$, $t^\theta \leq 220^\circ$.