

0.2315 g Subst.: 0.7898 g CO₂, 0.1406 g H₂O.

C₂₁H₁₈. Ber. C 93.29, H 6.71. Gef. C 93.07, H 6.80.

Reduktion des Propens (4 g) mit siedendem Alkohol (60 g) und Natrium (6 g) liefert ganz glatt das

1.1.3-Triphenyl-propan (VI),

das sich aus Methylalkohol sehr gut umkrystallisieren läßt und farblose Krystalle vom Schmp. 46—47° bildet.

0.1757 g Subst.: 0.5977 g CO₂, 0.1168 g H₂O.

C₂₁H₂₀. Ber. C 92.60, H 7.40. Gef. C 92.80, H 7.44.

Bei der Durchführung vorliegender Arbeit standen dem einen von uns wieder Mittel aus der van-'t-Hoff-Stiftung zur Verfügung.

Marburg, Chemisches Institut der Universität.

389. G. Schroeter: Über den Chemismus der Auf- und Abbaureaktionen mittels Aluminiumchlorids.

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 1. September 1924.)

Schon an anderer Stelle¹⁾ habe ich kurz über Umwandlungen berichtet, welche Tetralin unter dem Einfluß geringer Mengen Aluminiumchlorid erleidet; seither sind neue Beobachtungen hinzugekommen, sodaß der gesamte Vorgang sich nun ziemlich klar überschauen läßt. In kurzen Sätzen können die Ergebnisse folgenderart zusammengefaßt werden:

Wenn auf Tetralin 1—2% AlCl₃ einige Stunden bei 50—70° einwirkt, so bildet sich ein Körpergemisch, das neben unverändertem oder rückgebildetem (s. u.) Tetralin: Benzol, symm. Oktahydro-anthracen (Okthracen), symm. Oktahydro-phenanthren (Oktanthren), α -Phenyl- δ -2-tetra-lyl-butan nebst kleineren Mengen von 2.6'-Ditetralyl und von anderen Substanzen enthält. Behandelt man die durch Fraktionierung gewonnene Hauptkomponenten dieses Gemisches für sich wiederum mit kleinen Mengen AlCl₃, so wird: 1. Okthracen zur Hälfte in Oktanthren und ebenso das letztere zur Hälfte in Okthracen verwandelt; daneben entsteht in kleineren Mengen Dodekahydro-triphenylen und wahrscheinlich α -Tetra-lyl- δ -oktanthrenyl-butan oder Phenylen-bisoktanthrenyl-butan (s. w. u.).

2. α -Phenyl- δ -2-tetra-lyl-butan wird wieder in 2 Mol. Tetralin gespalten; ähnlich werden α -Tetra-lyl- δ -oktanthrenyl-butan usw. wieder in Oktanthren, Okthracen usw. gespalten.

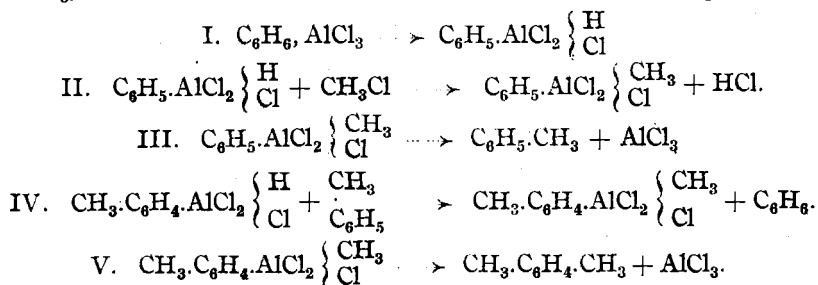
Es handelt sich also um reversible Reaktionen, die Gleichgewichtszustände herbeiführen. Ehe eine Erklärung dieses gesamten Reaktionsmechanismus versucht wird, mögen einige allgemeine Betrachtungen über die ab- und aufbauende Wirkung des Aluminiumchlorids vorangeschickt werden. Die Wirkungsweise des AlCl₃ bei Aufbau- und Abbau-, sowie bei Umlagerungs-Reaktionen in der Kohlenstoff-Chemie ist vielgestaltig, und es ist zweifelhaft, ob man alle diese Wirkungen auf ein Grundprinzip zurückführen kann. Mehrere Forscher, so letzthin Wieland²⁾, haben glaubhaft zu machen versucht, daß organische Halogenverbindungen sich unter dem Einfluß von AlCl₃ an eine Doppelbindung des Benzolkerns addieren; Wieland

¹⁾ Ch. Z. 44, 758, 885 [1920] u. a. O.

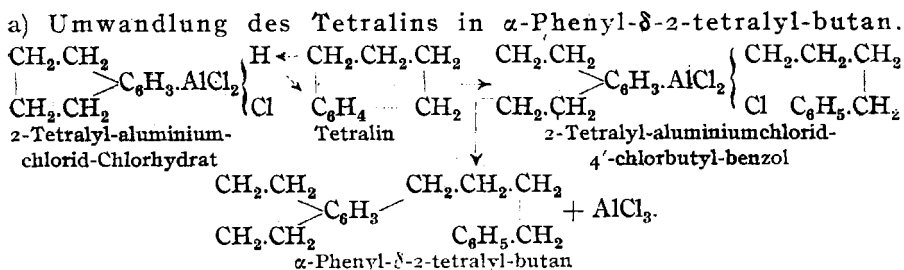
²⁾ B. 55, 2246 [1922].

zieht diesen Schluß daraus, daß es gelingt, Acylchloride an Cyclohexene und andere Olefine zu addieren. Aber damit ist die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids an sich noch nicht geklärt oder erschöpft. Ich möchte folgende Erklärungsweise, welche wenigstens viele Wirkungen des Aluminiumchlorids gleichartig auffassen läßt, bevorzugen: Wie bekannt, liefert $AlCl_3$ besonders leicht mit aromatischen Substanzen Di- und Polymoleküle; nimmt man an, daß ein solches Polymolekül, z. B. aus Benzol und $AlCl_3$, eine intermolekulare Umlagerung, erfährt, indem sich eine HCl-Verbindung eines Metallorganons im Sinne des Schemas I bildet, daß aber letzteres bei Hinzutritt eines Halogenradikals, z. B. Chlormethyls, dieses gemäß II gegen HCl austauscht, so wird das nunmehr gebildete Doppelmolekül durch normale metallorganische Synthesen nach III in die $AlCl_3$ -Verbindung des Toluols übergehen; damit wird die einfache Synthese in einer ähnlichen Weise erklärt, wie ursprünglich schon von Friedel-Crafts³⁾.

Wird aber weiterhin angenommen, daß die Neigung zum Austausch von HCl gegen Halogenradikale in den Verbindungen $Ar.AlCl_2$, HCl sehr groß ist, so ist begreiflich, daß, bei Einwirkung von $AlCl_3$ auf Alkylbenzole für sich, also z. B. auf Toluol, die zunächst auch hier gemäß Schema I entstehende Verbindung $CH_3.C_6H_4.AlCl_2$, HCl mit einem zweiten Mol. Toluol — wahrscheinlich unter Zwischenbildung eines Trimoleküls — nach IV das Methyl des zweiten Benzolkerns gegen H des HCl intermolekular austauscht, und daß nun neben dem so gebildeten Benzol, wieder durch normale metallorganische Synthese, Xylol entsteht. So erhält man auf gleicher Basis die Erklärung für die abbauende und für die aufbauende Wirkung des $AlCl_3$, wie sie durch verschiedene Versuche schon bekannt geworden ist.

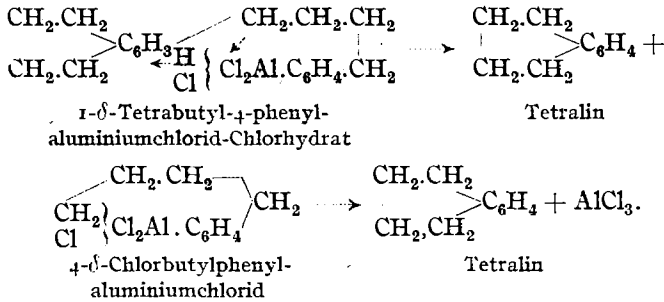


Werden diese an einem einfachen Beispiel gewonnenen Anschauungen zur Erklärung der katalytischen Wirkung des Aluminiumchlorids auf Tetralin herangezogen, so ergibt sich ein Bild der Vorgänge, das schon ohne eingehende Worterklärung durch folgende Schemata anschaulich gemacht werden kann:

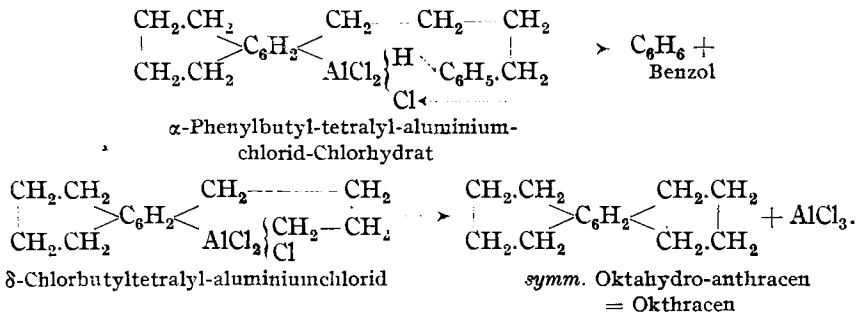


³⁾ C. r. 100, 696 [1885].

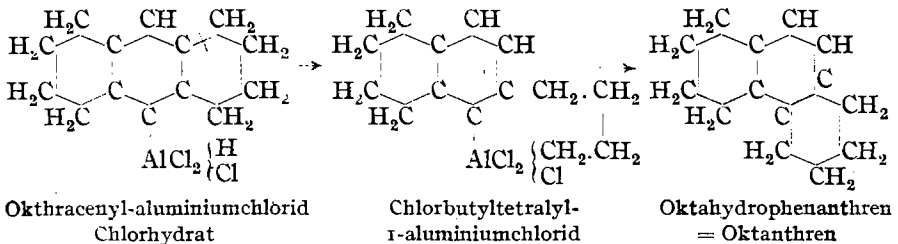
b) Rückverwandlung des α -Phenyl- δ -2-tetraalyl-butans in 2 Mol. Tetralin.



c) Umwandlung von α -Phenyl- δ -2-tetraalyl-butan in Okthracen und Benzol.



d) Umwandlung des Okthracens in Oktanthren und umgekehrt.

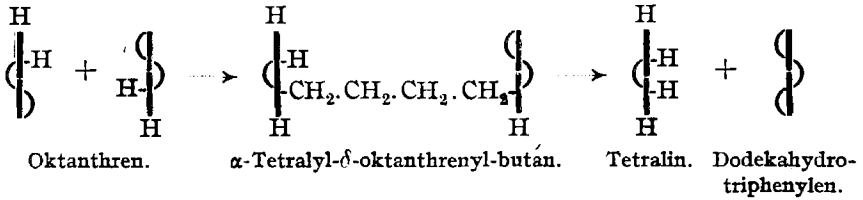


Der umgekehrte Vorgang, die Umwandlung des Oktanthrens in Okthracen, ist analoger Weise leicht zu entwickeln und daher hier fortgelassen.

e) Umwandlung von Oktanthren in α -Tetraalyl- δ -oktanthrenylbutan und weiterhin in Tetralin und Dodekahydro-triphenylen.

Auch dieser Vorgang wird nunmehr gleichfalls, ohne daß hier die umfangreiche Formulierung gegeben wird, leicht entwickelt werden können; brutto läßt er sich folgenderart wiedergeben⁴⁾:

⁴⁾ Die senkrechten fetten Striche in den Formeln S. 1993 bedeuten die Benzolkerne, die Bogen (die an je 2 Orthostellen der Benzolkerne angegliederten Tetramethylenringe (vergl. A. 426, 37).



Alle diese verwickelt erscheinenden Vorgänge sind, wie man sieht, durchweg auf dasselbe, oben am einfachen Beispiel entwickelte Prinzip, zurückzuführen, nämlich darauf, daß die metallorganische Aluminiumchloridchlorhydrat-Gruppe, $\text{Ar} \cdot \text{AlCl}_2, \text{HCl}$, große Tendenz hat, das H des HCl gegen einen Alkylrest auszutauschen, und solchen daher auch von Benzolkernen ablöst unter Austausch gegen das H des HCl .

Ein Unterschied zwischen der nur aufbauenden und der auf- und abbauenden Wirkung des Aluminiumchlorids scheint insofern zu bestehen, als bei der ersteren (den Synthesen allein) meist mindestens molekulare Mengen AlCl_3 erforderlich sind, während die letztere katalytisch, mit geringen Mengen AlCl_3 verläuft. Auch werden die reinen Synthesen in befriedigender Weise meist nur in indifferenten Verdünnungsmitteln und bei niedriger Temperatur herbeigeführt, während die Ab- und Aufbau-Reaktionen meist ohne Verdünnungsmittel und bei etwas höherer Temperatur bewirkt werden. Es ist dies wohl so erklärlich, daß die polymolekularen AlCl_3 -Verbindungen erst bei höherer Temperatur dissoziiert und so erst das AlCl_3 für Wirkung auf neue Moleküle in Freiheit gesetzt wird. Wenn man übrigens die von Anschütz und Immendorff⁵⁾ näher studierte Einwirkung von AlCl_3 auf Toluol vergleicht mit unseren Ergebnissen beim Tetralin, so findet man, daß jene Forscher größere Aluminiumchlorid-Mengen und auch höhere Temperatur angewendet haben, als wir zur Herbeiführung der Gleichgewichtszustände bei der Tetralin-Umwandlung, die, wie gesagt, eine spezifisch katalytische Reaktion ist, benötigt haben. Es wäre von Interesse, durch erneute Versuche mit Toluol usw. festzustellen, ob nicht auch dort in ähnlicher Art wie bei Tetralin das gleiche Ergebnis bei Verwendung von nur wenig AlCl_3 herbeizuführen ist.

Die sichere Feststellung der Struktur der einzelnen AlCl_3 -Tetralin-Umwandlungsprodukte hat umfangreiche Untersuchungen nötig gemacht, deren Einzelheiten im Versuchsteil dieser und der folgenden Abhandlungen niedergelegt sind.

Von allgemeinem Belang dürfte noch folgender Hinweis sein: Da die Dehydrierung des Tetralins, Okthracens und Oktanthrens usw. zu Naphthalin, Anthracen und Phenanthren usw. ziemlich leicht und die Hydrierung der letzteren Körper nach meinem Verfahren⁶⁾ zu den ersteren z. T. außerordentlich leicht herbeizuführen ist, so schließt die oben geschilderte Umwandlung von Tetralin, Okthracen und Oktanthren usw. ineinander auch eine solche von Naphthalin, Anthracen und Phenanthren usw. ineinander in sich. Wird z. B. Steinkohlenteer-Anthracen, was mit außerordentlicher Leichtigkeit gelingt, zu dem wohlkristallisierenden Okthracen reduziert, dieses durch AlCl_3 -Katalyse in das Gleichgewichtsgemisch von Okthracen-Oktanthren usw. verwandelt, das im Destillat beim Erkalten

⁵⁾ A. 235, 177 [1886]. ⁶⁾ D. R. P. 324 861, 324 862, 324 863, 352 719, 352 721.

flüssigbleibende Okthracen abgetrennt und der Rest weiterer Katalyse unterworfen, so gelangt man stufenweise zu einer weitgehenden Umwandlung des Okthracens in Oktanthren und durch dessen Dehydrierung zu Phenanthren und vice versa.

Inwieweit diese Beobachtungen praktische Bedeutung, inwieweit sie zur Aufklärung der Vorgänge bei der Steinkohlenteer-Bildung, bei der zweifellos das intermediäre Entstehen hydrierter Naphthaline und wohl auch Phenanthrene anzunehmen ist, eine Rolle erlangen können, wird zu einem späteren Zeitpunkt zu erörtern sein.

Neben den 3 Substanzen Okthracen, Oktanthren und α -Phenyl- δ -2-tetraalyl-butan sind in kleinen Mengen, außer dem oben schon erwähnten 2.6'-Ditetralyl, verschiedene andere Körper, teils krystallinisch, teils hochviscos, teils relativ niedrig, teils hoch siedend, erhalten worden, deren Struktur aber wegen der geringen jeweils erhaltenen Mengen noch nicht genügend aufgeklärt werden konnte, zumal da nicht alle Kondensationen gleichartig verlaufen; denn es ist bei der tiefgreifenden Veränderung, welche das AlCl_3 hier bewirkt, begreiflich, daß in gewissem Umfange auch noch andere Arten der intermolekularen Atomverschiebungen als die oben dargelegten auftreten können.

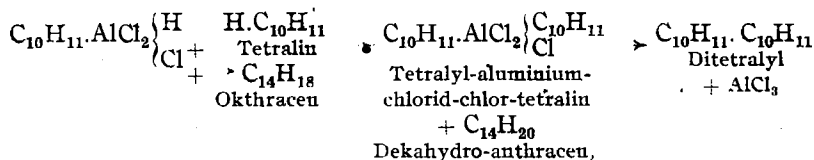
So wurde aus dem Vorlauf der Okthracen-Oktanthren-Fraktion ein wohlkrystallisierender Kohlenwasserstoff isoliert, dem nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ zukommt, und der sich gegen Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure als sehr schwer angreifbar erwies. Dieser Kohlenwasserstoff könnte ein Perhydro-anthracen sein. Als Perhydro-anthracene sind im Schrifttum verschiedene Kohlenwasserstoffe bezeichnet worden. Ipatiew⁷⁾ glaubt das wahre Per- oder Tetradekahydro-anthracen bei der dreimal wiederholten Hochdruck-Reduktion des Anthracens erhalten zu haben, und beschreibt es als einen bei 88–89° schmelzenden, indifferenten Körper. Die gewaltsame, vielstündige Einwirkung, bei der erhebliche Mengen Methan (l. c.) abgespalten wurden, könnte bei der Ipatiewschen Methode aber auch Atomverschiebungen bewirkt haben, zumal da Ipatiew neben dem krystallinischen auch flüssige Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ erhalten hat. Es ist aber auch möglich, daß es eine sehr große Zahl raumisomerer Perhydro-anthracene gibt, wie die Betrachtung von Raummodellen gemäß den Sachse-Mohrschen Anschauungen⁸⁾ über die Anordnung der 6 C-Atome im Cyclohexan-Ring in zwei Ebenen ohne weiteres erkennen läßt⁹⁾. Nimmt man diese letztere Anschauung als zutreffend an, so dürfte eben auch der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$, vom Schmp. 93°, als eines der vielen möglichen raumisomeren Perhydro-anthracene anzusprechen sein, falls nicht auch hier das AlCl_3 Atomverschiebungen im Kohlenstoffskelett bewirkt hat.

Die Bildung eines Perhydro-anthracens bei der Tetralin- AlCl_3 -Kondensation kann in Beziehung gesetzt werden zu der erwähnten Bildung des 2.6'-Ditetralyls, das sich in der Phenyl-tetraalyl-butan-Fraktion findet,

⁷⁾ B. 41, 998 [1908]. ⁸⁾ J. pr. [2] 98, 315 [1918].

⁹⁾ Auch das Dekalin kann diesen Anschauungen gemäß in mindestens 6 raumisomeren Formen und nicht nur in 2 Formen, wie Hückel (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1923, 43) anzunehmen scheint, auftreten. Ich habe hierüber schon seit 1915 experimentelles Material gesammelt, dessen Sichtung jedoch noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird.

wofür folgende Erweiterung der oben dargelegten Anschauungen über den Auf- und Abbau mittels Aluminiumchlorids notwendig wird: Der bei der Bildung des Ditetralyls, $C_{10}H_{11} \cdot C_{10}H_{11}$, aus 2 Mol. Tetralin, $C_{10}H_{12}$, abgespaltene Wasserstoff entweicht nicht, sondern wird von anderen Molekülen, im vorliegenden Falle von Okthracen-Molekülen aufgenommen, welche etappenweise zu Perhydro-anthracen reduziert werden. Diese Wasserstoff-Übertragung durch $AlCl_3$ kann in ähnlicher Art formuliert werden, wie oben die Übertragungen der Alkylgruppen, entsprechend folgendem Schema:



nach zweimaliger Wiederholung dieses Prozesses wird schließlich das Dekahydro- in Tetradekahydro-anthracen umgewandelt.

Es ist wahrscheinlich, daß diese Abart der Umwandlung des Tetralins usw. durch $AlCl_3$ auch noch zu einer Reihe anderer Körper führt, die in einzelnen Fraktionen noch verborgen sein mögen, oder über deren Struktur trotz Isolierung in reinem Zustande auf Grund unserer Versuche noch nichts Abschließendes gesagt werden kann.

Auch die Natur der höchstsiedenden Anteile der Tetralin- $AlCl_3$ -Kondensation liegt z. T. noch im Dunklen. Nur das Studium des Verhaltens von reinem Okthracen und Oktanthren für sich gegen Aluminiumchlorid, welches in Schema e) oben dargelegt ist, läßt den vorläufigen Schluß zu, daß in diesen hochsiedenden Fraktionen Körper wie Tetralyl-okthracenyl- oder -oktanthrenyl-butan, $C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_{17}$ bzw. Phenylen-bisokthracenyl- oder -oktanthrenyl-butan, $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_{17})_2$ enthalten sind. Das sonst leicht isolierbare Dodekahydro-triphenylen, $C_6(C_4H_8)_3$, welches man aus Okthracen oder Oktanthren für sich mit $AlCl_3$ bequem erhält, konnte aus den unmittelbar mit Tetralin gewonnenen Kondensaten bislang noch nicht gefaßt werden.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit E. van Hulle¹¹⁾, A. Gluschke, G. Stier, H. Müller.)

Schon Scharwin¹²⁾ hat beobachtet, daß bei starker Verdünnung und niedriger Temperatur Aluminiumchlorid-Synthesen mit Tetrahydro-naphthalin (Tetralin) normal verlaufen können; Freund und Fleischer¹³⁾, Hesse¹⁴⁾, v. Braun¹⁵⁾ u. a. haben diese Beobachtung bestätigt. Daß bei flott verlaufender Synthese auch die Temperatur etwas erhöht werden kann (bei genügender Verdünnung z. B. mit Benzol), habe ich bei der Synthese von 2-Tetroyl-*o*-benzoesäure und [3-Methyl-2-tetroyl]-*o*-benzoesäure aus Tetralin bzw. Methyl-tetralin mit Phthalsäure-anhydrid nachgewiesen¹⁶⁾.

¹⁰⁾ Die Verknüpfung der beiden Tetralyl-Reste ist zwischen einem aromatischen und einem hydroaromatischen Kernteil zu denken.

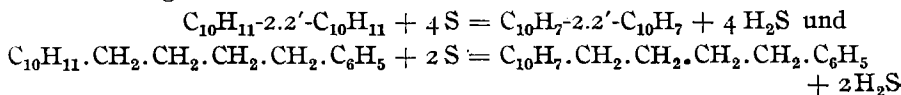
¹¹⁾ Inaug.-Dissertat., Aachen. ¹²⁾ B. **35**, 2511 [1902].

¹³⁾ B. **53**, 1255 [1920]. ¹⁴⁾ B. **53**, 1645 [1920].

¹⁵⁾ B. **53**, 1161 [1920]. ¹⁶⁾ B. **54**, 2242 [1921].

Anders aber werden die Vorgänge, wenn man ohne Verdünnungsmittel AlCl_3 auf Tetralin einwirken läßt; wie ich bereits in den Jahren 1915/17 in Gemeinschaft mit L. Schumann, L. Prigge u. a. beobachtete, wird dann das Tetralin in ein Gemisch hochviscoser, hochsiedender Substanzen verwandelt, deren nähere Untersuchung damals zurückgestellt werden mußte. Als jedoch in Verfolg eines älteren, seinerzeit von mir nicht veröffentlichten Befundes, daß nämlich Benzol sich mit Acetylen mittels AlCl_3 zu *as.*-Diphenyl-äthan vereinigt, versucht wurde, die analoge Reaktion mit Tetralin und Acetylen herbeizuführen, machte ich in Gemeinschaft mit E. van Hulle die Beobachtung¹⁷⁾, daß Aluminiumchlorid schon bei gelinder Temperatur und in geringen Mengen so einwirkt, daß in erheblicher Ausbeute ein krystallinischer Körper entsteht, dessen Analysen und dessen Dehydrierung zu Anthracen die Formel eines Oktahydro-anthracens ergaben. Neben diesem leicht krystallisierenden Körper befand sich in der gleichen Fraktion eine erst bei starker Kühlung krystallisierende Substanz, die demgemäß nicht so leicht zu reinigen war, deren Analyse und deren Dehydrierung zu Phenanthren aber die Formel eines Oktahydro-phenanthrens nahelegten; in ganz reinem Zustande konnte diese Substanz erst nach dem Studium ihrer Sulfurierung und der Rückspaltung ihrer Sulfonsäure erhalten werden. Der exakte Strukturbeweis für den symmetrischen Bau dieser Kohlenwasserstoffe, denen wegen ihrer praktischen Bedeutung die abgekürzten Namen „Okthracen“ und „Oktanthren“ zugeteilt werden mögen¹⁸⁾, ist in den beiden folgenden Abhandlungen erbracht.

Neben Okthracen und Oktanthren entsteht in größerer Menge als diese beiden Körper ein bei höherer Temperatur siedendes, ziemlich viscoses Öl, dessen Strukturaufklärung zunächst schwierig war. Durch Erhitzen mit Schwefel (Dehydrierung) wurden aus diesem viscosen Öl zwei krystallinische Körper erhalten: in geringer Menge das im Schrifttum schon beschriebene 2.2'-Dinaphthyl, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-2.2'-C}_{10}\text{H}_7$, in weit überwiegender Menge eine Substanz, deren Analysen und Molekulargewicht die Formel eines α -Phenyl- δ -naphthyl-butans, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.C}_{10}\text{H}_7$, nahelegten. Aus diesem Ergebnis folgt, daß das viscoses Öl zum kleinen Teil aus Ditetralyl¹⁹⁾, zum größten Teil aus α -Phenyl- δ -tetralyl-butan besteht, welche Körper, ähnlich der glatten Umwandlung des Tetralins in Naphthalin, durch Schwefel nach den Gleichungen

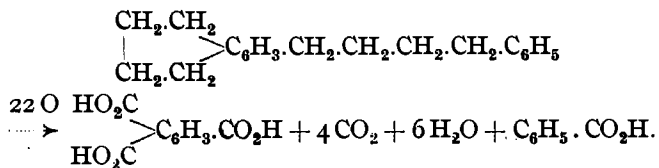


zu Dinaphthyl und zu Phenyl-naphthyl-butan dehydriert werden. Diese Anschauung wurde unterstützt durch das Ergebnis der Oxydation; mit Permanganat entstand Benzoesäure und ein Gemisch von Polycarbonsäuren, aus dem Trimellitsäure (Benzol-1.2.4-tricarbonsäure) als Hauptbestandteil isoliert wurde. Dieser Zerfall entspricht dem Schema:

¹⁷⁾ D. R. P. 333 158.

¹⁸⁾ Eine solche Spezialbezeichnung ist schon deshalb zweckmäßig, weil es theoretisch mehrere Dutzende von „Oktahydro-anthracenen“ und „Oktahydro-phenanthrenen“ geben kann.

¹⁹⁾ Wie weiter unten gezeigt wird, hat sich dieses 2.6'-Ditetralyl aus der Fraktion auch in krystallinischer Form isolieren lassen.



Auch das Ergebnis der Oxydation des Öls mit Chromsäure-Mischung, bei der ein Gemisch von Ketonen erhalten wird, aus dem ein [δ -Phenyl-butyl]-tetralon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}$, isoliert wurde, stützt die obige Strukturauffassung; denn durch umfassende, in späteren Abhandlungen wiederzugebende Versuche ist festgestellt worden, daß die Eigenschaft des Tetralins, mit milden Oxydationsmitteln 5-Tetralon zu bilden, auch allen anderen in dieser Richtung untersuchten Tetralin-Derivaten zukommt: man erhält Derivate des 5-Tetralons.

Schließlich steht die Auffassung des Öls als α -Phenyl- δ -2-tetralyl-butan auch damit im Einklang, daß es, wie eingangs schon erwähnt, bei der Destillation mit Spuren von AlCl_3 größtenteils in 2 Mol. Tetralin gespalten wird, ein Vorgang, der durch das Schema b (s. o.) wiedergegeben wird. Das α -Phenyl- δ -2-tetralyl-butan ist aber wahrscheinlich auch das Vorprodukt der Bildung von Okthracen und Oktanthren aus Tetralin (s. o., Schema c). Denn bei denjenigen Tetralin- AlCl_3 -Kondensationen, bei deren Aufarbeitung durch Fraktionierung des Kondensats die letzten Reste des AlCl_3 nicht entfernt worden waren, wurde beobachtet, daß die Phenyl-tetralyl-butan-Fraktion zuweilen fast ganz ausblieb und an ihrer Stelle nicht nur die Menge des rückgewonnenen Tetralins, sondern auch die Ausbeute an Okthracen-Oktanthren-Fraktion erheblich anstieg; dieser Verlauf ist durch nachträgliche Spaltung des Phenyl-tetralyl-butans sowohl nach Schema b als auch nach Schema c zu erklären.

a) Einwirkung von AlCl_3 auf Tetralin.

Das technische Tetralin muß gereinigt werden; es wird daher mit etwa dem zehnten Teil seines Volums Bisulfidlösung geschüttelt, wobei unter Selbsterwärmung Emulsion unter Abscheidung eines festen weißen Körpers einzutreten pflegt, der sich jedoch nach einigem Stehen wieder löst, sodaß klare Schichtenbildung eintritt. Das abgetrennte Tetralin wird mit CaCl_2 scharf getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert. Die Umsetzungen mit AlCl_3 ergeben je nach Mengenverhältnissen, Zeitdauer der Einwirkung und Reinheit der Reagenzien wechselnde Ausbeuten, sodaß hier nur die Durchschnitt-Ausbeuten angegeben werden können: 1500 g Tetralin wurden mit 30 g gepulvertem Aluminiumchlorid allmählich unter Rühren versetzt, wobei das Chlorid unter Selbsterwärmung in Lösung geht, das Gemisch wird 6—10 Stdn. bei 50—70° weiter gerührt; nach dem Erkalten wird die klare gelbe Flüssigkeit von der Bodenschicht (Al-Verbindungen) abgossen oder abfiltriert und unmittelbar oder nach Waschung mit angesäuertem Wasser der Destillation unterworfen.

Meist wurden für die Fraktionierung 3 Chargen, also 4.5 kg, vereinigt und zunächst das unter 15 mm Druck bis 120° Übergehende als Vorlauf aufgefangen, der rund 3.4 kg betrug und bei weiterer Fraktionierung rd. 120 g reinstes Benzol und im übrigen fast nur Tetralin ergab, welches sich dann in einem für weitere Ansätze besonders geeigneten Zustande befindet.

Der höher siedende Rückstand, rd. 1 kg betragend, ergab bei 120—160° eine Zwischenfraktion, die bei weiterem Fraktionieren im Birektifikator neben reichlichen Mengen Tetralin eine Fraktion 125—130° unter 11 mm Druck lieferte. Diese Fraktion erstarrte zu einem Krystallbrei; die abgesogenen, aus Alkohol umkrystallisierten Krystalle bildeten glänzende Blätter vom Schmp. 93° und Sdp.₁₁ 128°. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergeben für diesen Körper die Formel C₁₄H₂₄.

0.2224 g Sbst.: 0.7162 g CO₂, 0.2549 g H₂O. — 0.3567, 0.4767 g Sbst. in 24.85 g Benzol: 0.3855°, 0.4985° Depr.

C₁₄H₂₄. Ber. C 87.5, H 12.5, M. 192. Gef. C 87.8, H 12.8, M. 186, 192.

Gegen Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure und Permanganat ist dieser Kohlenwasserstoff indifferent; es liegt daher nahe, ihn als einen der theoretisch möglichen Perhydro-anthracene aufzufassen, deren Bildungsmöglichkeit oben schon erörtert wurde. In kleinen Mengen geht dieser Kohlenwasserstoff auch noch in die höheren Fraktionen über, bei deren Aufarbeitung er mehrfach angetroffen wurde (s. die zweitfolgende Abhandlung bei Mellophansäure).

Okthracen-Oktanthren-Fraktion: Zwischen 160—190° unter 15 mm Druck geht dann in einer Menge von rd. 250 g als erste Hauptfraktion die sog. Okthracen-Oktanthren-Fraktion über, welche bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Die nach längerem Stehen und Kühlen sich noch vermehrende Menge der Krystalle beträgt nach scharfem Absaugen rd. 100 g, sie bilden nach Umkrystallisieren aus Eisessig farblose, glänzende, große Blätter vom Schmp. 71° und nach wiederholtem Umkrystallisieren 73—74° und mit dem Sdp. 293—295° unter 760 mm und 167° unter 12 mm Druck. Dieser Kohlenwasserstoff hat die Formel C₁₄H₁₈.

0.1894 g Sbst.: 0.6276 g CO₂, 0.1646 g H₂O. — 0.1274 g Sbst. in 25 g Benzol: 0.435° Depr.

C₁₄H₁₈. Ber. C 90.33, H 9.67, M. 186. Gef. C 90.37, H 9.73, M. 175.

Der exakte Beweis dafür, daß dieser Kohlenwasserstoff *symm.* Oktahydro-anthracen, Okthracen genannt, ist, wird in der nächstfolgenden Abhandlung geführt werden. An dieser Stelle möge nur über die Dehydrierung mit Schwefel usw. berichtet werden, welche uns zu der Erkenntnis der Struktur führte.

Dehydrierung des Okthracens zum Anthracen.

a) 1.86 g Okthracen wurden im Säbelkölbchen mit 1.28 g Schwefel 6 Stdn. auf 180—220° erhitzt und der abgespaltene Schwefelwasserstoff in Natronlauge aufgefangen, gefunden 1.2 g H₂S, berechnet für C₁₄H₁₈ + 4 S = C₁₄H₁₀ + 4 H₂S 1.36 g H₂S. Der Kolbenrückstand wurde im Vakuum destilliert, das Destillat aus Eisessig umkrystallisiert und zur völligen Reinigung nochmals sublimiert. Das Produkt schmolz bei 211°, gab mit reinem Anthracen keine Schmelzpunkt-Depression und wurde durch Chromsäure in Eisessig zu Anthrachinon, Schmp. 273°, oxydiert. Das Pikrat, durch Auflösen des Dehydrierungsproduktes in bei 40° gesättigter alkohol. Pikrinsäure und Umkrystallisieren der ausfallenden roten Krystalle aus Benzol erhalten, schmolz bei 140—141°.

b) 0.93 g Okthracen wurden in üblicher Weise mit Zinkstaub gemischt destilliert, dieselbe Operation mit dem Destillat wiederholt und das so erhaltene Roh-Anthracen aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 211°, Ausbeute 0.5 g.

c) 1.86 g Okthracen wurden in einem Schiffchen in ein Verbrennungsrohr gebracht, welches mit einer 30 cm langen Schicht reduziertem Kupfer beschickt und am Ende U-förmig umgebogen war. Der Apparat wurde mit CO₂ gefüllt und mit einem Kalilauge-Eudiometer verbunden. Die Kupferschicht wurde auf 550° erhitzt und das Okthracen in langsamem CO₂-Strom überdestilliert; es wurden 440 ccm Wasserstoff aufgefangen, während in den U-förmigen Rohrteil 1.7 g Substanz überdestillierten. Der

entstandenen Wasserstoffmenge entsprechend mußte diese Substanz noch aus einem Gemenge von Anthracen mit nicht oder unvollkommen dehydriertem Okthracen bestehen; sie wurde daher aus 5 ccm Tetralin umkrystallisiert und ergab so 0,5 g fast reines Anthracen, Schmp. 207°.

Oktanthren.

Die vom Okthracen abgesogene, flüssig bleibende Mutterlauge enthält noch Okthracen; denn wenn dieser Teil im Birektifikator fraktioniert wird, so erstarrt die erste Fraktion nochmals teilweise, und durch Absaugen und Umkrystallisieren erhält man noch eine zweite Portion Okthracen. Mehrfach wurde bei dieser Aufarbeitung in kleinen Mengen ein zweiter krystallinischer Körper gewonnen, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 54—55° schmolz und nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Formel $C_{14}H_{16}$ hat.

0,2313 g Sbst.: 0,7733 g CO_2 , 0,1783 g H_2O . — 0,222, 0,4804 g Sbst. in 25,2 g Benzol: 0,233°, 0,498° Depr.

$C_{14}H_{16}$. Ber. C 91,3, H 8,7, M. 184. Gef. C 91,2, H 8,6, M. 190.

Dieser Körper ist sulfurierbar, aber über seine Struktur kann vorläufig Näheres nicht gesagt werden.

Der Hauptteil dieses bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden Öls geht unter 15 mm Druck bei 172—175° über und ist im wesentlichen *symm.* Oktahydro-phenanthren, Oktanthren genannt, das nach Reinigen über seine leicht entstehende und durch Salzsäure auch leicht wieder spaltbare Sulfonsäure (siehe die zweitfolgende Abhandlung) bei 16,7° schmilzt, bei 295° unter 760 mm und bei 167,5° unter 13 mm Druck siedet, $D^{20} = 1,026^{20}$.

0,2256 g Sbst.: 0,7494 g CO_2 , 0,1980 g H_2O .

$C_{14}H_{16}$. Ber. C 90,33, H 9,67. Gef. C 90,95, H 9,75.

Von den Umwandlungen des Oktanthrens, die ausführlich erst in der zweitfolgenden Abhandlung beschrieben werden, folgt hier nur der für die Strukturkenntnis wichtige Abbau zu Phenanthren.

Dehydrierung des Oktanthrens zu Phenanthren: 5,6 g Oktanthren wurden mit 3,8 g Schwefel 7 Stdn. auf 180—220° erhitzt unter Absorption des abgespaltenen Schwefelwasserstoffs; nachdem letzterer die berechnete Menge, entsprechend der Gleichung: $C_{14}H_{16} + 4 S = C_{14}H_{10} + 4 H_2S$ erreicht hatte, wurde der Kolbenrückstand destilliert, wobei der Hauptteil unter 15 mm Druck als schnell erstarrendes Öl übergang; das Destillat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und dann in Xylol-Lösung in Pikrat verwandelt, welches nach Umkrystallisieren aus Alkohol goldgelbe Nadeln, Schmp. 141—143°, bildete. Durch Zerlegen mit Ammoniak wurde aus diesem Phenanthren-Pikrat ein sehr reines Phenanthren, Schmp. 101—102°, erhalten, welches mit einem Sammlungspräparat von Phenanthren, Schmp. 99—100°, keine Depression gab, also mit letzterem identisch war.

α -Phenyl- δ -2-tetralyl-butan-Fraktion: Auf die Okthracen-Oktanthren-Fraktion folgt nach einer kleinen Zwischenfraktion meist²¹⁾ eine zweite Hauptfraktion von 230—245° unter 15 mm Druck, welche rd. 450 g betrug und ein viscoses, fluoreszierendes, farbloses oder schwach gelbes Öl ist. Bei der Fraktionierung im Birektifikator wurde ein konstant bei 236 bis 237° unter 13 mm Druck siedender Hauptteil, $D^{22,5} 1,0172$, erhalten, dessen Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Formel $C_{20}H_{24}$ ergab:

²⁰⁾ Refraktion und Dispersion des Okthracens und Oktanthrens hat v. Auwers bestimmt und bereits mitgeteilt (A. 480, 253, 259 [1922]).

²¹⁾ Es wurde bereits oben erwähnt und erörtert, daß zuweilen, wenn reichlichere Mengen Al-Verbindungen im Rohöl verblieben sind, diese Fraktion sehr zusammenschumpft; an ihrer Stelle erhält man dann größere Mengen Tetralin, Okthracen und Oktanthren infolge sekundärer Spaltungen.

0.1704 g Sbst.: 0.5680 g CO₂, 0.1360 g H₂O. — 0.5284, 0.7084 g Sbst. in 27.8 g Benzol: 0.357⁰, 0.489⁰ Depr.

C₂₀H₂₄. Ber. C 90.91, H 9.09, M. 264. Gef. C 91.00, H 8.90, M. 266, 261.

Diese Substanz ist aber nicht ganz einheitlich, wie aus dem Ergebnis der Dehydrierung hervorgeht.

Dehydrierung der Phenyl-tetraalyl-butan-Fraktion mit Schwefel: Da durch Vorversuche festgestellt worden war, daß nicht mehr als 2 At. S beim Erhitzen mit dem Öl als H₂S entweichen, wurden 7.8 g Öl mit 1.92 g Schwefel auf 200—250⁰ erhitzt, wobei 1.95 g als Schwefelwasserstoff aufgefangen wurden. Bei der Destillation des nahezu schwefel-freien Rückstandes unter 14 mm Druck ging zunächst noch etwas unverändertes Öl, der größte Teil aber erst bei 250—290⁰ unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes über. Das Destillat erstarrt und wird durch fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol und aus Petroläther in einen in diesen Lösungsmitteln schwerer löslichen Anteil, der bei 182—184⁰ schmolz und etwa 5—7% des Destillates betrug, und in einen leichter löslichen Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 80.5—82⁰ schmolz und die Hauptmenge bildete, zerlegt.

Der hoch schmelzende Körper, welcher durch Bildung eines orangegelben Pikrats, Schmp. 185—186⁰, ausgezeichnet ist, erwies sich als identisch mit dem von Chittaway²²⁾ aus 2-Chlor-naphthalin durch Erhitzen mit Natrium in Xylol erhaltenen 2.2'-Dinaphthyl, welches nach den Angaben im Schrifttum dargestellt und durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs (182—184⁰) und seines Pikrats (185—186⁰) identifiziert wurde; die Analyse bestätigte dieses Resultat:

0.2416 g Sbst.: 0.8307 g CO₂, 0.1197 g H₂O.

C₂₀H₁₄. Ber. C 94.49, H 5.51. Gef. C 93.77, H 5.54.

Der Hauptkörper der Dehydrierung ergab durch Molekulargewicht-Bestimmung und Analyse die Formel C₂₀H₂₀:

0.2549 g Sbst.: 0.8617 g CO₂, 0.1784 g H₂O. — 0.3605, 0.6979 g Sbst. in 24.9 g Benzol: 0.277⁰, 0.542⁰ Depr.

C₂₀H₂₀. Ber. C 92.3, H 7.7, M. 260. Gef. C 92.2, H 7.8, M. 261, 256.

Diese Analysen stimmen auf die Formel eines α-Phenyl-δ-naphthyl-butans, C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.C₁₀H₇; ein beständiges Pikrat bildet dieser Körper nicht, anscheinend wird durch die lange, am Naphthalin-Kern haftende Seitenkette die Pikrat-Bildung behindert.

Der aus diesem Resultat der Dehydrierung zu ziehende Schluß, daß das ursprüngliche Öl zu etwa 90—95% aus α-Phenyl-δ-2-tetraalyl-butan und zu etwa 5—10% aus 2.6'-Ditetraalyl besteht, dessen Vorhandensein den Prozentgehalt des Phenyl-tetraalyl-butans an C und H innerhalb der Fehlergrenzen nicht beeinflußt, wird durch die folgenden Versuche bestätigt.

Oxydation der Phenyl-tetraalyl-butan-Fraktion mit Permanganat: 26 g Öl wurden in 1 l Wasser turbinert und bei Wasserbad-Temperatur mit 218 g Permanganat innerhalb mehrerer Stunden versetzt; die nach Verbrauch des Permanganats vom Braunstein abgesaugte, farblose Flüssigkeit wird eingengt und mit Schwefelsäure angesäuert, worauf sich 3 g Benzoessäure abschieden. Letztere wurde durch den Schmp. 121⁰, Sublimation und Titration identifiziert:

0.1000 g verbrauchten 8.1 ccm n₁₆-NaOH. — C₇H₆O₂. Ber. M. 122. Gef. M. 123.

²²⁾ Soc. 67, 656 [1895].

Die saure Mutterlauge wurde zur Oxydation von Oxalsäure und anderen in saurer Lösung leicht angreifbaren Begleitkörpern mit etwas Permanganat-Lösung behandelt und dann weiter eingedampft, beim Erkalten schied sich 6 g Krystalle eines sauren Kaliumsalzes einer Polycarbonsäure aus. Die hiervon abgesaugte Flüssigkeit wurde weiter eingedampft und erschöpfend mit Äther extrahiert, wodurch noch 12 g krystallinische, wasserlösliche Säuren und aus diesen durch Zusatz zur Neutralisation ungenügender Mengen Kalilauge weitere Portionen des sauren Kaliumsalzes gewonnen wurden. Die vereinigten sauren Kaliumsalze wurden zur weiteren Reinigung in Bariumsalze umgewandelt, diese mit Schwefelsäure zersetzt und so eine wohlkrystallisierte Säure vom Schmp. 218–220° im offenen und 245–247° im beiderseitig geschlossenen Röhrchen erhalten.

0.1902 g Sbst. verbrauchten 28.5 ccm n_{10} -NaOH. — $C_9H_6O_8$. Ber. M. 210. Gef. M. 209.7.

Durch Erwärmen mit Acetylchlorid liefert diese Tricarbonsäure eine Anhydridsäure vom Schmp. 161°. Durch diese Daten ist die vorliegende Säure eindeutig als Benzol-1.2.4-tricarbonsäure oder Trimellitsäure erwiesen. Die Bildung von Benzoesäure und Trimellitsäure läßt im Verein mit den anderen Reaktionen über die Struktur des Körpers $C_{20}H_{24}$ als α -Phenyl- δ -2-tetralyl-butan keinen Zweifel. Daß die Oxydation z. T. auch unter weiterem Abbau verläuft, ist bei dem unsymmetrischen Bau des Moleküls zu erwarten; wir haben u. a. aus der nach Ausfällung der Benzoesäure verbleibenden Oxydationsflüssigkeit einen ätherischen Extrakt gewonnen, der durch Behandeln mit Essigester eine in letzterem Lösungsmittel schwer lösliche Säure ergab, die den Schmp. 97–99° und die Formel $C_9H_8O_4$ hatte:

0.0672 g Sbst. verbrauchten 10.2 ccm n_{10} -NaOH. — $C_9H_8O_4$. Ber. M. 132. Gef. M. 131.7. und sich damit als Glutarsäure charakterisiert. Die Bildung der Glutarsäure ist wohl so zu erklären, daß einer der aromatischen Kerne des Phenyl-tetralyl-butans der Zerstörung anheimfällt, während die Paraffin-dicarbon-säure z. T. von der Butan-Kette geliefert wird, deren Normalität damit auch erwiesen wird.

Oxydation der Phenyl-tetralyl-butan-Fraktion mit Chromsäure: 5.2 g Öl in 40 ccm Eisessig wurden mit 5.2 g Chromsäure (86-proz.), in 30 ccm 90-proz. Essigsäure gelöst, versetzt. Es tritt Selbsterwärmung auf, nach mehrstündigem Stehen wird die rein grüne Lösung von Essigsäure befreit, ausgeäthert und der Extrakt fraktioniert; es wurden so 3.5 g eines gelblichen, dicken Öls vom Sdp._{0.01} 214–216° erhalten, das mit Semicarbazid ein in Alkohol schwer lösliches Semicarbazon, Schmp. 199–200°, mit Hydroxylamin ein Oxim, Schmp. 126–128°, und letzteres ein Oxim-acetat, Schmp. 91–92.5°, lieferte. Diese 3 Körper wurden analysiert und ergaben für das zugrundeliegende Keton die Formel $C_{20}H_{22}O$.

0.3756 g Semicarbazon: 38 ccm N (14°, 759 mm).

$C_{21}H_{25}ON_3$. Ber. N 12.5. Gef. N 11.85.

0.3221 g Oxim: 11.2 ccm N (15.5°, 750.5 mm). — $C_{20}H_{22}ON$. Ber. N 4.7. Gef. N 4.0.

0.1989 g Oxim-acetat: 6.6 ccm N (15°, 766.5 mm). — 0.2046 g Oxim-acetat in 28.8 g Benzol: 0.110° Depr.

$C_{22}H_{25}O_2N$. Ber. N 4.17, M. 335. Gef. N 3.90, M. 322.5.

Die nähere Beschreibung des Ketons selber, welches aus dem Phenyl-tetralyl-butan auch durch Verrühren mit Chromsäure-Mischung erhalten

wird und entweder als 2-[δ -Phenyl-butyl]-5- oder -8-tetralon aufzufassen ist, wird in einer späteren Abhandlung erfolgen.

Spaltung der Phenyl-tetralyl-butan-Fraktion in 2 Mol. Tetralin: Wenn die Phenyl-tetralyl-butan-Fraktion mit etwas AlCl_3 versetzt und im Vakuum destilliert wird, so erhält man als Destillat Tetralin. Daß diese Spaltung auch schon bei niedrigerer Temperatur vor sich geht, zeigt folgender Versuch: 158 g Öl wurden mit 3 g AlCl_3 bei 50—60° 6 Stdn. digeriert, das Öl dann filtriert und destilliert; 95 g gingen unter 11 mm Druck bei 85—90° über und erwiesen sich als Tetralin, während der Rest den Siedepunkt noch unveränderten Ausgangsmaterials zeigte.

Isolierung des 2.6'-Ditetralyls: Aus den höchst siedenden Anteilen der Fraktionierung der Phenyl-tetralyl-butan-Fraktion krystallisiert ein Körper, Schmp. 53—54° (aus Alkohol), der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$.

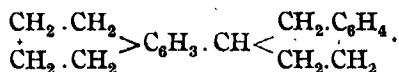
0.2148 g Sbst.: 0.7216 g CO_2 , 0.1626 g H_2O . — 0.4262, 0.6706 g Sbst. in 25 g Benzol: 0.3357°, 0.5200° Depr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$. Ber. C 91.60, H 8.40, M. 262. Gef. C 91.69, H 8.47, M. 254, 258.

Durch Dehydrieren mit 4 Atomen Schwefel liefert diese Substanz das 2.2'-Dinaphthyl (s. o.), bei der Oxydation mit Permanganat entstand eine Tricarbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$, wahrscheinlich 1.2.4-Phthaleissäure, $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, Schmp. 201—201.5° (aus Wasser).

0.0838 g Sbst. verbrauchten 11.2 ccm n_{10} -NaOH. — $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$. Ber. M. 224. Gef. M. 225.

Der krystalline Kohlenwasserstoff ist demnach 2.6'-Ditetralyl der Formel



b) Umlagerung des Okthracens in Oktanthren usw.

250 g Okthracen wurden mit 12.5 g gepulvertem AlCl_3 vermischt, auf dem Wasserbade geschmolzen und bei 70—80° 3 Stdn. verrührt. Nach dem Erkalten erstarrt die Mischung zu einem halbfesten Brei, welcher, nach Herauswaschen der Al-Verbindungen durch verd. Salzsäure, mit Äther aufgenommen wird; dabei hinterbleibt ein gelbes, schwerlösliches Krystallpulver. Der ätherische Extrakt wird im Vakuum fraktioniert und ergibt 220 g eines unter 14 mm bei 167—170° übergehenden Öls, das beim Abkühlen wieder erstarrt; durch Absaugen erhält man aus diesem Brei 100 g Okthracen zurück und bei erneutem Fraktionieren des ölig bleibenden Anteiles noch weitere 10 g, während der Rest sich als Oktanthren erweist. Um letzteres völlig zu reinigen, wird es gemäß den Vorschriften der übernächsten Abhandlung in Oktanthren-sulfonsäure umgewandelt und diese nach Umkrystallisieren des Na-Salzes mit Salzsäure zu reinem Oktanthren, Schmp. 16.5°, gespalten, Ausbeute 100—110 g.

Der nach Abdestillieren des Okthracens und Oktanthrens hinterbleibende Rückstand wird von neuem mit Äther aufgenommen und hinterläßt dabei wiederum gelbe Krystalle, deren Menge mit der ersten Portion (s. o.) vereinigt 15 g betrug. Im Vakuum-Sublimationsapparat, welcher aus einem längeren Saugrohr mit luftdicht eingesetztem langem Wasser- oder Luftkühler besteht, gereinigt, liefert dieser gelbe Körper ein farbloses, am Kühler festhaftendes Sublimat in einer Ausbeute von 11—12 g; letzteres erwies sich nach Umkrystallisieren aus Alkohol oder besser aus Benzol-Eisessig (5:1) als das zuerst von Mannich²³⁾ aus Cyclohexanon durch Benzolring-Kondensation

²³⁾ B. 40, 154 [1907].

