

Analyse des Hexahydro-*o*-äthyl-anilins:

0.1635 g Sbst.: 0.4524 g CO₂, 0.1986 g H₂O. — 0.1008 g Sbst.: 0.2789 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₈H₁₂N. Ber. C 75.51, H 13.48. Gef. C 75.46, 75.20, H 13.59, 13.14.

Analyse des quaternären Jodids:

0.1947 g Sbst.: 0.1543 g AgJ. — 0.1622 g Sbst.: 0.1280 g AgJ.

C₁₁H₂₄NJ. Ber. J 42.71. Gef. J 42.84, 42.67.

76. Julius v. Braun und Otto Bayer:

Zur Kenntnis der katalytischen Hydrierung von Indolbasen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

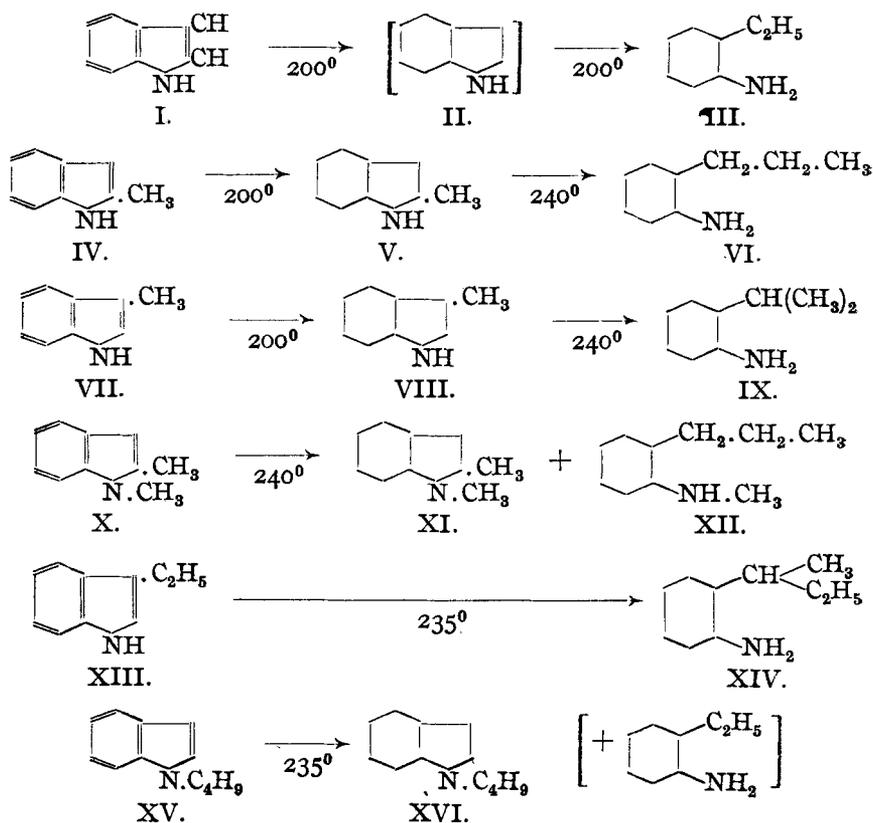
(Eingegangen am 10. Januar 1925.)

Die Feststellung (vergl. die voranstehende Notiz), daß das von uns vor einiger Zeit¹⁾ bei der katalytischen Hydrierung des Indols mit Nickel und Wasserstoff neben dem *o*-Äthyl-anilin entstehende, niedriger siedende Reduktionsprodukt nicht das bicyclische Perhydro-indol, sondern das monocyclische Hexahydro-*o*-äthylanilin ist, in Verbindung mit der Tatsache, daß die bei analoger Hydrierung aus Methylketol, Skatol und 1.2-Dimethyl-indol von uns seiner Zeit erhaltenen wasserstoff-reichen Basen zweifellos dem bicyclischen Perhydro-Typus angehört haben, haben uns veranlaßt, diese Verhältnisse noch einmal einer genauen Prüfung zu unterziehen: es handelte sich um die Frage, ob kleine Variationen in den Versuchsbedingungen vielleicht das Ergebnis der Reduktion dahin beeinflussen können, daß ein zunächst unter Aufnahme von 8 Wasserstoffatomen gebildetes Tetramethylen-pyrrolidin-Derivat unter weiterer Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen in eine vom Cyclohexan sich ableitende monocyclische Base übergehen kann.

Unsere zunächst mit dem Indol und den drei vorhin genannten methylhaltigen Indolen ausgeführten Versuche führten zu sehr einfachen Ergebnissen. Das Indol selber liefert, selbst wenn man bei der niedrigsten Temperatur (ca. 200°) bleibt, die eine über 2H-Atome hinausgehende Menge Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel zuzuführen gestattet, lediglich das *o*-Äthylhexahydro-anilin, für das wir, nachdem wir es aus einer größeren Menge Ausgangsmaterial sorgfältig herausgearbeitet haben, eine etwas kleinere Dichte als früher ($d_4^{20} = 0.8744$ gegenüber $d_4^{17} = 0.8845$) fanden. Wird dagegen α -Methylketol bei 200° hydriert, so erhält man ohne sekundäre Ringsprengung ausschließlich das Oktahydro-methylindol (V). Das dem Indol-Hydrierungsprodukt entsprechende *o*-Propylhexahydro-anilin tritt erst dann auf, wenn man eine Hydrierungstemperatur von 240 bis 250° anwendet oder die Base V einer Nachhydrierung bei derselben Temperatur unterwirft. Das früher von uns bei 220° erhaltene Präparat ist im Einklang mit der früheren Feststellung fast reine Oktahydrobase, der nur eine Spur der wasserstoff-reicheren anhaftet. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Skatol (VII), das bei etwa 200° die Base VIII, bei 240–250° dagegen die Base IX liefert, während allerdings bei 220° die Ringsprengung ein klein wenig umfangreicher als beim Methylketol ist. Abweichend dagegen ver-

¹⁾ B. 57, 392 [1924].

hält sich das 1,2-Dimethyl-indol, das bei 200° gleichfalls nur 8 Wasserstoffatome aufnimmt, sich aber auch bei 235–240° viel widerstandsfähiger erweist und in der Hauptmenge nicht weiter verändert wird; denn nur etwa 20% gehen unter Ringöffnung in das *o*-Propyl-*N*-methyl-hexahydro-anilin (XII) über.

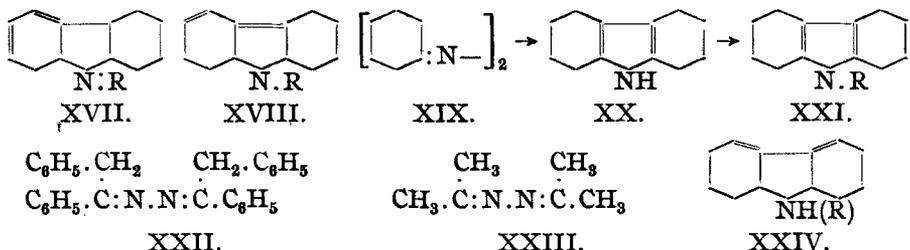


Man gewinnt aus dieser Feststellung den Eindruck, daß der Pyrrolidin-Ring in den bicyclischen Perhydro-indolbasen umso fester gebaut ist und um so weniger leicht durch Einlagerung von Wasserstoff gesprengt wird, je mehr er mit Alkyl-Resten beladen ist und je näher diese zum Stickstoff stehen. Daß dem wirklich so ist, konnten wir an zwei weiteren Beispielen, dem 3-Äthyl-indol (XIII) und dem 1-*n*-Butyl-indol (XV) bekräftigen. Das erstere läßt, wenn man bei 235° arbeitet, ebenso wie das Skatol das monocyclische Produkt XIV entstehen. Das 1-*n*-Butyl-indol dagegen wird bei der genannten Temperatur im wesentlichen in das *N*-*n*-Butyl-perhydro-indol (XVI) verwandelt, und nur infolge einer kleinen Nebenreaktion entsteht — zweifellos nach primärer reduktiver Abspaltung des Butyl-Restes und dann einsetzender Ringsprengung — das *o*-Äthyl-hexahydro-anilin.

Zusammenfassend lehren also diese recht mühsamen Versuche, daß ähnlich wie der Pyridin-Ring in den monocyclischen Pyridinen nach Skita

und in den bicyclischen Chinolinen nach J. v. Braun und wie der Pyrrol-Ring in den Indolen so auch der Pyrrolidin-Ring in den Perhydro-indolen um so weniger leicht dem Angriff des Wasserstoffs unterliegt, je mehr er mit Seitenketten beladen ist. Im Anschluß an diese Feststellung, die uns in Zukunft erlauben wird, uns vor vornherein ein ungefähres Bild darüber zu machen, welche Produkte unter bestimmten Temperaturbedingungen aus einem Indolkörper bei der Nickel-Hydrierung erwartet werden können, möchten wir noch mit wenigen Worten auf die Frage der Hydrierung des Carbazol-Komplexes eingehen. Wie der eine von uns mit H. Ritter vor drei Jahren gezeigt hat³⁾, werden vom *N*-Methyl- und *N*-Äthyl-carbazol nacheinander je 4 Atome Wasserstoff aufgenommen. Daß das in erster Phase gebildete Tetramethylen-indol-Produkt bei weiterer Wasserstoff-Aufnahme im Benzolkern angegriffen wird und somit ein als Bistetramethylen-pyrrol-Derivat anzusprechendes Oktahydro-carbazol-Produkt liefert, steht im besten Einklang mit dem seither festgestellten Verhalten der Indole und wird durch alle Eigenschaften dieser Oktahydro-carbazol-Verbindungen gestützt; überdies konnten wir wenigstens bezüglich einer Doppelbindung exakt nachweisen, daß sie sich in Nachbarschaft zum Stickstoff befindet.

In einer kürzlich⁴⁾ erschienenen Arbeit äußern nun W. H. Perkin und S. G. P. Plant die Ansicht, daß unseren Oktahydro-carbazolen wohl die Formel XVII oder noch wahrscheinlicher XVIII zukomme, während sie den wirklichen Oktahydro-carbazol-Typus in den Verbindungen XX und XXI erblicken, die aus dem Cyclohexanon-azin (XIX) durch Behandlung mit HCl bei 180° resp. weitere Alkylierung entstehen.



Wir wissen nicht genau, welche Umwandlungen die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Molekül des Cyclohexanon-azins herbeiführen kann; denn wenn auch Desoxybenzoin-azin (XXII) nach G. M. Robinson und R. Robinson⁴⁾ unter diesen Bedingungen in Tetraphenyl-pyrrol übergeht, so darf man nicht vergessen, daß Acetaldazin und vor allem Dimethyl-ketazin (XXIII) Pyrazoline liefern. Was wir aber für zweifellos sicher halten, das ist, daß die Verbindungen von Perkin und Plant keine Pyrrol-derivate sein können; dagegen spricht ihr ganzes Verhalten, insbesondere ihre Fähigkeit den Stickstoff durch Jodmethylierung mit großer Leichtigkeit in die quartäre Form übergehen zu lassen. So lange also die englischen Forscher ihre Ansicht nicht durch exakte Beweise gestützt haben sollten, möchten wir annehmen, daß ihre Verbindungen einem ganz anderen Typus angehören und glauben in der Formel XXIV einen besonders guten Ausdruck für ihr Verhalten zu erblicken.

Beschreibung der Versuche.

In Bezug auf die Ausführung der Hydrierung möchten wir auf die erste Publikation hinweisen. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

²⁾ B. 55. 3792 [1922].

³⁾ Soc. 125, 1903 [1924].

⁴⁾ Soc. 113, 639 [1918].

änderten wir bei den Basen I, IV, VII und X dahin ab, daß wir die mit Äther verdünnte Gesamtmasse zur Abtrennung unveränderten Ausgangsmaterials mit 2-n. Salzsäure ausschüttelten, alkalisch machten, den abgeschiedenen basischen Teil, der im Sinne der früheren Darlegungen aus o-alkylierten Anilinen, Tetramethylen-pyrrolen, Perhydro-indolbasen und Hexahydro-anilinen bestehen konnte, in Äther aufnahmen und nun die nicht zur Anilin- und Pyrrolreihe gehörenden Stoffe mit $n/25$ -HCl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion des Äthers ausschüttelten, was eine fast verlustlose Trennung ermöglichte.

α -Methyl-ketol.

Die Reduktion bei 200° lieferte neben o-Propyl-anilin und 2-Methyl-4.5-tetramethylen-pyrrol, deren Untersuchung die früheren Angaben bestätigte, ein stark basisches Amin, das beim Fraktionieren fast konstant bei 76° unter 16 mm und bei 188° unter 751 mm als farblose, stark riechende Flüssigkeit siedete und sich bei der näheren Untersuchung als fast identisch mit dem früher bei 220° gewonnenen Präparat erwies.

0.0953 g Subst.: 0.2698 g CO₂, 0.1039 g H₂O.

C₉H₁₇N. Ber. C 77.61, H 12.31. Gef. C 77.24, H 12.20.

Die Dichte ($d_4^{18} = 0.9150$) deckt sich fast mit der früher gefundenen ($d_4^{18} = 0.9142$).

Vollkommen identisch erweist sich das quaternäre Jodmethylat vom Schmp. 197°, während die Benzolsulfoverbindung eine kleine Abweichung zeigte: nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol verflüssigte sie sich bei 120—121°, während früher der Schmp. zu 110—112° gefunden wurde.

Bei 240° erhält man als stark basisches Produkt eine etwas tiefer (70° unter 15 mm) siedende Base, deren Analyse auf ein Gemisch von C₉H₁₇N und C₉H₁₉N hinweist und deren Derivate keine einheitlichen Schmelzpunkte aufweisen. Wird dieses Produkt noch einmal bei 245—250° in Dekalin-Lösung kurze Zeit der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt, so erhält man nunmehr ein einheitliches Produkt, dessen Dichte ($d_4^{19} = 0.8752$) und Siedepunkt (60° unter 14 mm) eine deutliche Verschiebung zeigen und deren Zusammensetzung genau die eines Dekahydro-methylketols ist.

0.1101 g Subst.: 0.3076 g CO₂, 0.1323 g H₂O.

C₉H₁₉N. Ber. C 76.52, H 13.57. Gef. C 76.21, H 13.45.

Das Chlorhydrat ist zerfließlich; das Platinsalz stellt ein rotes Öl dar, während das Platinsalz des Oktahydro-methylketols derbe, bei 213° schmelzende Krystalle darstellt. Die Benzolsulfoverbindung, die ähnlich der Benzolsulfoverbindung des o-Äthyl-hexahydro-anilins in Alkali unlöslich ist, schmilzt bei 131—132°, und einen ähnlich höheren Schmelzpunkt gegenüber dem um 2 H-Atome ärmeren Amin (208—210°) zeigt auch das quartäre Jodmethylat (Schmp. 208—210°).

0.1050 g Subst.: 0.0798 g AgJ. — C₁₂H₂₆NJ. Ber. J 40.81. Gef. J 41.10.

Skatol.

Das Produkt der bei 205° durchgeführten Hydrierung lieferte als stark basischen Anteil ein ähnlich wie früher (bei 75° unter 15 mm) siedendes Amin, dessen Dichte auch nicht wesentlich verschieden war ($d_4^{17} = 0.9080$ gegenüber $d_4^{18} = 0.8908$). Die Analyse (C₉H₁₇N. Ber. C 77.61, H 12.31. Gef. C 77.20, H 12.25) zeigte, daß hier reines Oktahydro-skatol vorlag, was weiterhin durch die Analyse des gut krystallisierenden Jodmethylats vom Schmp.

197° bestätigt wurde ($C_{11}H_{22}NJ$. Ber. J 43.00. Gef. J 42.82). Geht man mit der Hydrierungstemperatur bis auf 250° herauf, so resultiert eine unter 15 mm bereits bei 68° siedende Base, die auch eine niedrigere Dichte ($d_4^{17} = 0.8790$) besitzt und um 2 Atome Wasserstoff reicher ist.

0.0950 g Sbst.: 0.2676 g CO_2 , 0.1141 g H_2O .

$C_9H_{10}N$. Ber. C 76.52, H 13.56. Gef. C 76.20, H 13.32.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche und daraus gut krystallisierende Benzol-sulfonylderivat schmilzt bei 132°; das Pikrat bei 194—195°. Für das seiner Zeit bei einer Reduktionstemperatur von 220° gefundene Produkt aus Skatol hatten wir ein nur wenig verschieden (129—130°) schmelzendes Benzolsulfoprodukt und ein ebenfalls wenig verschieden (195—196°) schmelzendes Pikrat angeführt. Beide waren durch mehrfaches Umkrystallisieren gewonnen worden. Wie uns ein Vergleichsversuch zeigte, enthält das bei 220° gewonnene Reduktionsprodukt deutlich nachweisbare Mengen der monocyclischen Base, und mehrfaches Umkrystallisieren der Derivate kann die letzteren schließlich einigermaßen rein liefern. Das Pikrat des ganz reinen Oktahydro-skatols schmilzt bei 150°.

1.2-Dimethyl-indol.

Das 1.2-Dimethyl-indol, das bei 200° neben dem Tetramethylen-pyrrol-Körper ganz reines Dimethyl-perhydro-indol liefert, ergibt, wenn man mit der Hydrierungstemperatur bis 240° heraufgeht, an stärker basischen, durch Ausschütteln mit ganz verdünnter Salzsäure isolierbaren Produkten ein unter 14 mm unscharf zwischen 60° und 76° siedendes dünnflüssiges Öl, das zum Nachweis und zur Abtrennung der etwa gebildeten monocyclischen Base XII nach Schotten-Baumann benzoiliert wurde; dabei konnte über 80% reines tertiäres Dimethyl-perhydro-indol (XI) und in einer Menge von nicht ganz 20% eine säure-unlösliche Benzoylverbindung gefaßt werden, die leider nicht in krystallisierter Form gefaßt werden konnte, bei der aber wohl kaum zweifelhaft ist, daß sie ein Derivat des *sek.* Amins XII darstellt. Es ist jedenfalls in höchstem Maße charakteristisch, wie sehr sich die Verhältnisse verschieben, wenn man dem Indol erst in Stellung 2 und dann in Stellung 1 eine Methylgruppe hinzufügt.

3-Äthyl-indol.

Das 3-Äthyl-indol, das von Plancher und Carrasco⁵⁾ aus dem Butyr-aldehyd-phenylhydrazon (Sdp. 152° unter 14 mm) durch längeres Kochen mit alkohol. Chlorzink gewonnen worden war, läßt sich schneller nach der Methode von Arbussow durch Erwärmen mit einer Spur Kupferchlorür auf 170° und zum Schluß 200°, bis die Ammoniak-Entwicklung vorüber ist, darstellen. Das unter 14 mm bei 80—165° siedende Rohprodukt liefert nach dem Durchschütteln mit 2-n. HCl in einer Ausbeute von fast 25% das unter 14 mm fast konstant bei 150° siedende und in Eis-Kochsalz schnell erstarrende 3-Äthyl-indol, das man zur Reinigung in Benzol-Lösung mit Pikrinsäure umsetzt, aus dem Pikrat frei macht und noch einmal im Vakuum destilliert. Es erstarrt dann restlos zu einer farblosen, dem Skatol ähnlich riechenden Krystallmasse, deren Schmelzpunkt (43°) dem von Plancher und Carrasco angegebenen entspricht, während wir für das in blutroten, verfilzten Nadeln krystallisierende Pikrat einen etwas höheren Schmelzpunkt (121° statt 115°) fanden. Das von Pictet und Duparc⁶⁾ aus Anilin und Milchsäure erhaltene angebliche 3-Äthyl-indol, das flüssig war

⁵⁾ R. A. L. [5] 14, II 31 [1905].

⁶⁾ B. 20, 3415 [1887].

und ein bei 143° schmelzendes Pikrat geliefert hatte, dürfte kaum 3-Äthylindol gewesen sein.

Die bei 235° durchgeführte Hydrierung des 3-Äthylindols, bei welcher bis zum Aufhören der Wasserstoff-Absorption eine rund 4 Atomen H entsprechende Menge Wasserstoff verschwunden war, und bei welcher auch das Auftreten von Ammoniak sich hat wahrnehmen lassen, lieferte neben fast 10% unveränderten Ausgangsmaterials in einer fast 80% betragenden Ausbeute einen mit verd. Säure ausschüttelbaren Stoff, der in verhältnismäßig engen Grenzen (80—100° unter 15 mm) siedete. Beim Durchschütteln mit Alkali und Benzolsulfochlorid wurde neben einem dicken Öl (A) eine alkalische Flüssigkeit erhalten, aus der beim Ansäuern, wie zu erwarten war, keine nennenswerte Menge einer aromatischen Amino-benzol-sulfonyl-Verbindung gefällt wurde. A gab beim Durchschütteln mit verd. Säure an diese eine ganz geringe Menge einer Base ab, die alle Merkmale der früher beschriebenen Tetramethylen-pyrrole zeigte (Rötung des Fichtenspanns, Ehrliche Reaktion), bei etwas über 100° siedete, aber in einer zur Untersuchung genügenden Menge nicht gefaßt werden konnte. Der in Säuren unlösliche Hauptteil von A wurde mit konz. Salzsäure verseift und lieferte nach der üblichen Aufarbeitung in ganz einheitlicher Form das dem Skatol-Hydrierungsprodukt IX entsprechende *o*-Isobutyl-hexahydro-anilin (XIV). Es stellt ein farbloses, nach Schierling riechendes Öl dar vom Sdp. 92° unter 18 mm und der Dichte (d_4^{17}) 0.8900.

0.0804 g Sbst.: 0.2276 g CO₂, 0.0950 H₂O.

C₁₀H₂₁N. Ber. C 77.35, H 13.64. Gef. C 77.23, H 13.41.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und schmilzt bei 212—214°; das Platinsalz läßt sich aus Wasser umkrystallisieren und zeigt den Zers.-Pkt. 217° (ber. 27.10 Pt, gef. 26.85 Pt). Während die Benzoylverbindung ebenso wie die vorhin erwähnte Benzolsulfoverbindung ölig ist, auch der Phenylsulfoharbstoff schwer krystallisiert, läßt sich das quartäre Jodid trotz seiner Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol gut krystallisiert rein erhalten. Es schmilzt bei 236—237°.

0.1421 g Sbst.: 0.1038 g AgJ. — C₁₃H₂₇NJ. Ber. J 39.20. Gef. J 39.49.

Mit salpetriger Säure setzt sich das *o*-Isobutyl-hexahydro-anilin zu dem bei etwas über 220° siedenden, mit dem Menthol isomeren *o*-Isobutyl-cyclohexanol um, das mit einigen anderen von der Indolreihe aus zugänglichen hydro-aromatischen Verbindungen bei späterer Gelegenheit beschrieben werden soll.

1-*n*-Butyl-indol.

Zur Darstellung des am Stickstoff butylierten Indols wurde in Indol (23 g) unter anfänglicher Erwärmung Kalium (8 g) eingetragen. Nachdem die letzten Teilchen Kalium in Lösung gegangen waren, erstarrte die dickflüssige Masse zu einer harten Kruste, die dann portionsweise mit *n*-Butylbromid (32 g = 1.2 Mol.) versetzt wurde. Nach kurzem Anwärmen begann die Umsetzung unter lebhaftem Aufkochen und wurde zur Vervollständigung 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Durchschütteln mit Wasser und Äther wurde die ätherische Schicht abgehoben, über KOH getrocknet und im Vakuum destilliert. Die neben etwas Vor- und Nachlauf zwischen 140° und 160° siedende Hauptfraktion lieferte beim nochmaligen Fraktionieren das 1-*n*-Butyl-indol als farblose, bei 145° konstant siedende Flüssigkeit, die bis — 60° nicht erstarrt, einen nicht unangenehmen Geruch besitzt, den Fichtenspan lebhaft rot färbt und die Dichte (d_4^{18}) 1.002 besitzt.

0.1443 g Sbst.: 0.4419 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

C₁₂H₁₆N. Ber. C 83.18, H 8.73. Gef. C 83.45, H 8.50.

Das Pikrat ist in Benzol spielend leicht löslich.

Die in der üblichen Weise bei 235° durchgeführte Hydrierung lieferte 40% Indol zurück und in einer 50% betragenden Menge ein stark basisch riechendes, im Vakuum zwischen 65° und 110° (Hauptmenge gegen 110°) siedendes basisches Produkt, das mit Benzolsulfochlorid und Alkali behandelt wurde. Primäre aromatische Base konnte auch hier nicht nachgewiesen werden; die ölige Masse wurde in Äther aufgenommen, erst mit n/10-HCl ausgeschüttelt (Auszug A), dann mit 2-n. HCl ausgeschüttelt (Auszug B) und der Äther verdampft. Er hinterließ in ganz geringer Menge eine feste Benzolsulfoverbindung, die sich nach dem Umlösen aus Alkohol als das bei 122° schmelzende Benzolsulfonylderivat des o-Äthyl-hexahydro-anilins erwies.

Der Auszug B schied beim Alkalischemachen in einer ganz geringen, zur Untersuchung nicht ausreichenden Menge ein basisches Öl ab, das sich durch seine sämtlichen Reaktionen als Pyrrolbase charakterisieren ließ. Was den Auszug A betrifft, in dem fast die Gesamtmenge des Reaktionsproduktes enthalten ist, so schied er beim Alkalischemachen ein leichtflüssiges, farbloses, schierlingartig riechendes Öl ab, das einen völlig konstanten Siedepunkt (102–103° unter 16 mm) zeigte und sich als reines Oktahydro-1-n-butylindol (XVI) erwies.

0.1150 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.1298 g H₂O.

C₁₂H₂₃N. Ber. C 79.48, H 12.80. Gef. C 79.10, H 12.63.

Die Dichte des neuen Amins (d_4^{16}) beträgt 0.8873, sein tertiärer Charakter geht aus der völligen Indifferenz gegenüber dem Benzolsulfochlorid, Benzoylchlorid und der salpetrigen Säure hervor.

Von den Salzen ist das Pikrat schön krystallisiert und schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol, von dem es leicht aufgenommen wird, bei 135°. Das Chlorhydrat ist ungemein hygroskopisch, das Platinsalz sehr wenig krystallisationsfreudig, und das Jodmethylat stellt auch nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol und Äther ein dickes Öl dar.

77. F. Reindel und H. Rauch: Über eine neue Klasse indigolder Farbstoffe (II).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 10. Januar 1925.)

Seit der Veröffentlichung unserer vorläufigen Mitteilung¹⁾ sind zwei Abhandlungen erschienen, die sich mit dem gleichen Gebiet befassen²⁾. Was die letzterwähnte Publikation Tschitschibabins anbelangt, so können wir den in der einleitenden Bemerkung gemachten Vorhalt, als seien wir in ein Arbeitsgebiet des russischen Forschers eingedrungen, nicht unwidersprochen lassen. Weder zur Zeit der Patentanmeldung³⁾, noch zur Zeit des Vortrags, den der eine von uns in Würzburg hielt⁴⁾, waren Arbeiten Tschitschi-

¹⁾ B. 57, 1381 [1924].

²⁾ a) H. Finger und F. Kraft, B. 57, 1950 [1924]; b) A. E. Tschitschibabin, B. 57, 2092 [1924].

³⁾ 31. Januar 1924.

⁴⁾ April 1924.