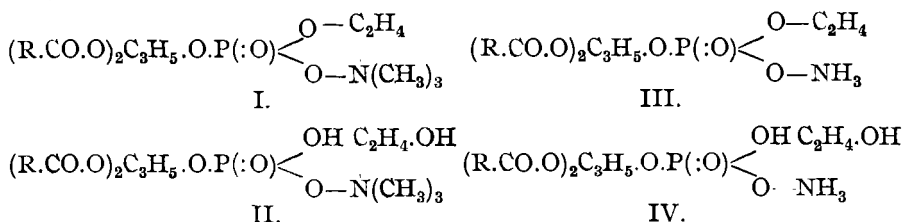


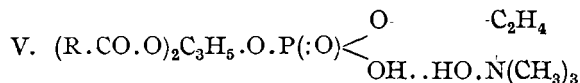
214. Ad. Grün und Richard Limpächer:
Über Salze der Phosphatid-Basen.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Fa. Georg Schicht A.-G., Außig a. E.]
(Eingegangen am 12. Mai 1926.)

Die Phosphatid-Basen Cholin und Colamin geben mit den Diglycerid-phosphorsäure-estern Salze, die als nächste Verwandte der Glycerophosphatide einiges Interesse beanspruchen. Es bestehen auch genetische Beziehungen: In den Lecithinen ist das Cholin durch seine beiden Hydroxylgruppen, d. h. sowohl als Ester wie als Salz, an Diglycerid-phosphorsäure gebunden; aus den Lecithinen (I) können daher durch Aufspaltung der Esterbindung die Cholin-Salze (II) entstehen. (Die Umkehrung der Reaktion, intramolekulare Veresterung der Cholin-Salze zu Lecithinen, hat sich bisher allerdings nicht verwirklichen lassen; die Synthese der Lecithine erfolgte auf anderem Wege.) Die gleiche Beziehung besteht zwischen den Kephallinen (III) und den Colamin- (oder 2-Amino-äthanol-I)-Salzen der Diglycerid-phosphorsäure-ester (IV).



Die Aufspaltung der Phosphatide zu den entsprechenden Salzen der Diglycerid-phosphorsäure-ester scheint leichter eintreten zu können, als nach den darüber vorliegenden Angaben zu schließen wäre. Sie dürfte eben häufig, besonders bei unvollständigem Verlauf, der Beobachtung entgangen sein, denn einerseits zeigen die diglycerid-phosphorsäuren Salze der Basen in der äußeren Beschaffenheit viel Ähnlichkeit mit den Phosphatiden, andererseits unterscheiden sie sich von ihnen in der Zusammensetzung nur um die Elemente von einem Molekül Wasser, so daß die üblichen analytischen Methoden wenigstens bei der Untersuchung von Gemischen nicht ausreichen. Übrigens hat man den Lecithinen bisher meistens nicht die „anhydrische“ Formel I zugeschrieben, sondern Formel V, nach welcher sie sogar als Isomere der entsprechenden Cholinsalze (II) erschienen.

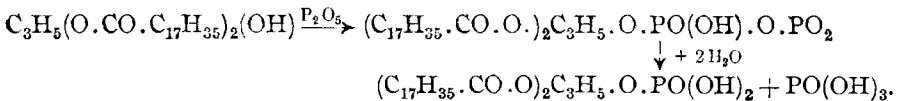


Im Zuge unserer Arbeiten zur Synthese der Lecithine¹⁾ und der Kephalline war es somit unbedingt nötig, auch das Cholin- und das Colamin-Salz eines Diglycerid-phosphorsäure-esters darzustellen und nach einfachen Merkmalen für ihre Unterscheidung von den entsprechenden Phosphatiden wie zur quantitativen Bestimmung neben diesen zu suchen. Ein solches Colamin-Salz ist bisher nicht bekannt. Dagegen hat Hundeshagen bereits in seiner für die Erforschung der Konstitution des Lecithins so wichtigen Arbeit ein

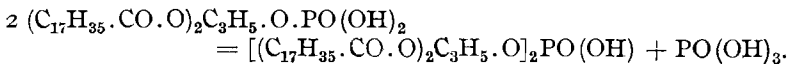
¹⁾ Siehe die auf S. 1350 folgende Mitteilung.

Cholinsalz der Distearin-phosphorsäure (di-stearoyl-glycerin-phosphorsaures Cholin) beschrieben²⁾. Aber die Beschreibung ist für unsere Zwecke unzureichend, das Produkt wurde nicht kristallisiert erhalten, auch nicht analysiert, und man darf zweifeln, ob eine einheitliche Verbindung vorlag. Abgesehen davon, daß das Ausgangsprodukt kein wohldefiniertes Distearin war, wurden bei der Darstellung viel zu energische Bedingungen, wie mehrstündiges Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, eingehalten.

Wir gingen dagegen von α, β -Distearin aus und führten es nach dem Vorgange von Grün und Kade³⁾ in der schonendsten Weise in den Di-stearoyl-glycerin-phosphorsäure-ester über:



Wie schon Grün und Kade beobachteten, ist die freie Ester-säure unbeständig, sie erfährt leicht eine Selbst-Umesterung zu freier Phosphorsäure und sekundärem Ester im Sinne der Gleichung:



Diese Disproportionierung geht aber nicht so schnell vor sich, als daß es besonders schwierig wäre, den primären Ester zu fassen. Ebenso kann man mit anorganischen und organischen Basen absolut reine kristallisierte Salze erhalten.

Das Mono-cholin-Salz erwies sich dem aus dem gleichen Distearin-Präparat synthetisierten Lecithin in allen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, sogar die Sinterungs- und Schmelzpunkte fallen praktisch zusammen. Auch die Löslichkeiten sind nicht sehr verschieden. Charakteristisch ist die von Hundeshagen als Konstitutionsbeweis benutzte Reaktion mit Platinchlorwasserstoffsäure, die Cholin-Chloroplatinat ergibt. Die einfachste Unterscheidung von Lecithin besteht aber in der Titration mit Alkali unter Verwendung eines passenden Indicators wie Phenol-phthalein. Das Mono-cholin-Salz des Distearin-phosphorsäure-esters reagiert als einbasische Säure, reines Lecithin dagegen praktisch neutral. Auf diese Weise kann auch die Zusammensetzung eines Gemisches beider Verbindungen schnell und mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Die dabei entstehenden Cholin-Alkali-Salze sind auch bei der präparativen Aufarbeitung von Phosphatid-Gemischen brauchbar, so kann das Cholin-Natrium-Salz des Distearin-phosphorsäure-esters auf Grund seiner geringeren Löslichkeit leicht vom Lecithin abgetrennt werden.

Bei den Colamin-Derivaten fanden wir sowohl die analogen Übereinstimmungen als auch den charakteristischen Unterschied zwischen Salz und Phosphatid. Das Mono-colamin-Salz des Distearin-phosphorsäure-esters läßt sich gegen Phenol-phthalein als zweibasische Säure titrieren, das Kephalin reagiert als einbasische Säure.

Von anderen, bisher nicht beschriebenen Cholin- und Colamin-Salzen haben wir u. a. die Phosphate und die kohlen-sauren Salze dargestellt, die bei den Phosphatid-Synthesen als Ausgangs- bzw. Nebenprodukte eine Rolle spielen.

²⁾ J. pr. [2] 28, 219 [1883]. ³⁾ B. 45, 3363 [1912].

Beschreibung der Versuche.

1. Salze des Cholins.

Cholin-bicarbonat, $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$: Eine konz. Lösung von Cholinchlorid in Alkohol versetzt man mit der berechneten Menge 3-n. alkohol. Natronlauge und kühlt nach etwa 10 Min. in Eis-Kochsalz-Mischung ab. Das abgeschiedene Natriumchlorid wird abgenutscht, das Filtrat zwecks vollständiger Entchlorung mit Silberoxyd geschüttelt und gleichzeitig Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wird filtriert, die Lösung im starken CO_2 -Strom bei 35–45° eingedampft und der Rückstand im Vakuum über Phosphorsäure-anhydrid getrocknet. Die Verbindung kristallisiert aus Äther-Alkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen.

0.1958 g Subst.: 0.3145 g CO_2 , 0.1601 g H_2O . — 0.2727 g Subst.: 37.40 ccm CO_2 (0°, 760 mm). — 0.4703 g Subst.: 28.48 ccm n_{10} - $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.3450$ g Cholin. — 0.2018 g Subst. (nach Kjeldahl): 12.34 ccm n_{10} - $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.01729$ g N.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 43.64, H 9.16, N 8.49, Cholin 73.36, CO_2 26.66.

Gef. „ 43.82, „ 9.15, „ 8.57, „ 73.36, „ 27.11.

Monocholin-orthophosphat, $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$: Cholin-bicarbonat, in Wasser gelöst, wird mit verd. Phosphorsäure versetzt, bis die Lösung gegen Methylorange neutral reagiert, dann wird im Vakuum bei 35–40° bis zur Sirup-Konsistenz eingedampft und weiter über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Aus konz. wäßriger Lösung weiße, fiederförmige Kristalle, sehr hygroskopisch, in Alkohol schwer, in Aceton, Äther, Petroläther und Benzol nicht löslich.

Als primäres Phosphat reagiert die Verbindung gegen Methylorange neutral, gegen Phenol-phthalein direkt als einbasische Säure und nach Zusatz von Silbernitrat (Methode von Balarew) als zweibasische Säure; die so gefundenen Neutralisations-Zahlen verhalten sich wie 0:1:1.965. Auch die übrigen Analysen ergaben sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie.

0.2013 g Subst.: 0.2191 g CO_2 , 0.1426 g H_2O . — 0.3088 g Subst. (nach Kjeldahl): 18.21 ccm n_{10} - $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.02128$ g N. — 0.2594 g Subst.: 0.1430 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1328 g Subst. (Phenol-phthalein): 35.46 mg KOH. — 0.3366 g Subst. (Phenol-phthalein): 91.48 mg KOH. — 0.3184 g Subst. (nach Balarew): 169.78 mg KOH.

$\text{C}_5\text{H}_{16}\text{O}_8\text{NP}$. Ber. C 29.83, H 8.02, N 6.96, P_2O_5 35.31, N.-Z. 278.8, (Bal.) 557.6.

Gef. „ 29.69, „ 7.93, „ 6.90, „ 35.15, „ 271.2, 271.8, „ 533.2.

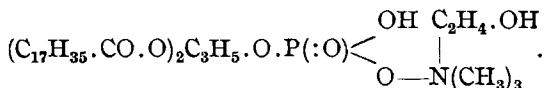
Aus einer Lösung des Phosphats in etwa 95-proz. Alkohol fällt alkohol. Platinchlorwasserstoffsäure ein Chloroplatinat, das nach scharfem Trocknen, in Übereinstimmung mit einer Angabe von E. Schmidt⁴⁾, bei 211° schmilzt. Es enthält aber mehr Platin als sich für das neutrale Salz berechnet, 33.93% statt 31.67%, woraus auf eine Beimengung von Monocholin-chloroplatinat zu schließen ist (vergl. unten Fällung des reinen neutralen Chloroplatinats aus dem Salz der Distearin-phosphorsäure).

α , β -Di-stearoyl-glycerin-phosphorsaures Cholin: Die Schmelze von 18.72 g ($\frac{3}{100}$ Mol) α , β -Distearin wird mit 4.26 g ($\frac{3}{100}$ Mol) Phosphorsäure-anhydrid 5 Min. verrührt und das homogene Gemisch allmählich mit 1.20 g Wasser ($\frac{6}{100}$ Mol = 1.08 g) in Äther-Suspension versetzt. Man knetet die Masse, bis sie erstarrt ist, erwärmt nach $\frac{1}{4}$ Stde. auf 85°, löst in 180 ccm warmem Benzol und setzt dann ungefähr 3 Tropfen Wasser und 3 ccm Alkohol zu, worauf sich der größte Teil der freien Phosphorsäure ausscheidet. Die benzolische Lösung wird abdekantiert, mit einer alkohol.

⁴⁾ Ar. 229, 469 [1891].

Lösung von 4.95 g Cholin-bicarbonat ($\frac{3}{100}$ Mol) langsam versetzt, wobei ein wenig Cholin-phosphat ausfällt. Das Filtrat wird nach Zusatz von 100 ccm Aceton bei 0° krystallisieren gelassen. Durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol, dann aus Benzol-Aceton (ca. 3 : 1) erhält man die Verbindung rein in Form eines weißen Krystallmehls. Leicht löslich in warmem Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol; schwer in Äther, fast gar nicht in Aceton löslich. Bei 80—81° sintert sie zu einzelnen durchscheinenden Tröpfchen, die beim weiteren Erhitzen immer durchsichtiger, bei 187—187.5° ganz dünnflüssig werden.

Die Analyse stimmt sehr genau auf die „anhydrische“ Formel:



Es ist im Grunde ganz selbstverständlich, daß auch dem Lecithin die „anhydrische“ Formel (s. oben I) zukommt.

0.2027 g Sbst.: 0.4849 g CO₂, 0.2025 g H₂O. — 0.4200 g Sbst.: 30.01 mg KOH.
— 0.3680 g Sbst.: 4.57 ccm n_{10} -H₂SO₄ = 6.403 mg N.

C₄₄H₉₀O₉NP. Ber. C 65.37, H 11.23, N 1.73, N.-Z. 69.4.
Gef. „ 65.26, „ 11.18, „ 1.74, „ 71.4.

Versetzt man die Lösung der Substanz in Alkohol, Benzol oder in Chloroform-Alkohol mit einer alkohol. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, so fällt sofort fast quantitativ das neutrale Cholin-chloroplatinat (Ausbeuten z. B. 94.5% und 96%). Die durch Umfällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol gereinigten Salze schmolzen nach schärfstem Trocknen unter Zersetzung bei 215—217° (a) bzw. 226.5° (b). (Nach den einschlägigen Literatur-Angaben wurden sogar noch größere Schmelzpunkts-Differenzen gefunden.)

a) 0.0632 g Sbst.: 0.0198 g Pt. — 0.0754 g Sbst.: 0.0237 g Pt. — 0.1014 g Sbst.: 3.42 ccm n_{10} -H₂SO₄ = 4.79 mg N. — 0.0754 g Sbst.: 7.41 ccm n_{10} -AgNO₃ = 0.0263 g Cl.
— b) 0.0629 g Sbst.: 0.0196 g Pt.

C₁₀H₂₈N₂O₃PtCl₆. Ber. Pt 31.67, N 4.54, Cl 34.52.
Gef. „ 31.33, 31.50, 31.16 (b), „ 4.72, „ 34.90.

2. Salze des 2-Amino-äthanol-(1) oder Colamins.

Die Base wurde nach Wurtz⁵⁾ aus Äthylenoxyd und Ammoniak dargestellt und durch Fraktionieren rein erhalten: N:gef. 22.91, ber. 22.94; Sdp.₇₄₀: 168.5—170° (korr.), in guter Übereinstimmung mit der Angabe von Knorr⁶⁾: 171° bei 757 mm.

Für unsere Zwecke war die Prüfung des Verhaltens gegen verschiedene Indicatoren wichtig. In wäßriger Lösung läßt sich Colamin gegen Methylorange, Kongorot und Lackmoid quantitativ titrieren, während Phthalein-Indicatoren nicht brauchbar sind; in Alkohol und Benzol-Alkohol reagiert die Verbindung gegen Phenol- und Thymol-phthalein neutral, gegen Lackmoid als einsäurige Base. Daraus ergibt sich das Verhalten der primären Colamin-Salze der Phosphorsäure und der Diglycerid-phosphorsäuren, sowie das der Kephaline und die analytische Kontrolle dieser Verbindungen.

Colamin-carbonat: Die Lösung der Base in verd. Alkohol (3 : 2) wurde unter Kühlung mit Kohlendioxyd gesättigt und dann wiederholt mit Äther geschüttelt, wobei nur sehr geringe Mengen extrahiert wurden, wahr-

⁵⁾ A. 121, 226 [1862]. ⁶⁾ B. 30, 912 [1897].

scheinlich Salze des Bis- und Tris- $[\beta$ -oxy-äthyl]-amins. Aus der so gereinigten, konz. Lösung konnte weder durch Krystallisation, noch durch Fällung mit Äther, Aceton u. dergl. eine feste Abscheidung erhalten werden. Nach Einengen und Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd blieb ein dickflüssiges, farbloses, sehr hygroskopisches Öl zurück, nach der Analyse Colamin-carbonat $(\text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$, das noch etwa 13% freies Colamin enthält. Versuche, eine vollständige Sättigung der schwachen Base mit Kohlensäure zu erzwingen, schlugen fehl.

0.2834 g Sbst.: 32.89 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-H}_2\text{SO}_4 = 0.0461$ g N. — 0.2770 g Sbst.: 32.02 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-H}_2\text{SO}_4 = 0.1955$ g Colamin. — 0.1682 g Sbst.: 17.54 ccm CO_2 (0°, 760 mm).

Ber. ¹⁾ N 16.41, $\text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ 70.70, CO_2 20.72.

Gef. „ 16.29, „ 70.60, „ 20.62.

Mono-colamin-phosphat, $\text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{PO}(\text{OH})_2$: Darstellung durch Neutralisation wäßriger Colamin-carbonat-Lösung mit verd. Phosphorsäure gegen Methylorange, wobei fast genau die berechnete Menge (9.80 g statt 9.81 g) verbraucht wird, Eindampfen im Vakuum bei 50°, Trocknen über Phosphorpentoxyd (b); leichter erhältlich durch Zusammenfügen berechneter Mengen alkohol. Lösungen der Komponenten, in welchem Falle der größte Teil des Salzes sogleich ausfällt, der Rest größtenteils beim Abkühlen auskrystallisiert (a). Schwach gelbstichiges Krystallmehl, sehr hygroskopisch, in Alkohol schwer löslich. In wäßriger Lösung verbraucht die Verbindung gegen Phenol-phthalein 1 Mol., bei der Titration nach Balarew 2 Mol. Alkali.

a) 0.2007 g Sbst.: 0.1134 g CO_2 , 0.1137 g H_2O . — 0.2810 g Sbst.: 0.02451 g N. — 0.1710 g Sbst.: 0.1206 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.2120 g Sbst.: 74.54 mg KOH, nach Balarew: 149.09 mg KOH. — 0.2230 g Sbst.: 79.06 mg KOH, nach Balarew: 158.69 mg KOH. — b) 0.3278 g Sbst.: 115.77 mg KOH, nach Balarew: 231.83 mg KOH.

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NP}$.

Ber. C 15.09, H 6.33, N 8.80, P_2O_5 44.65, N.-Z. 352.5, (Bal.) 705.0.

Gef. (a) C 15.41, H 6.34, N 8.72, P_2O_5 45.04, N.-Z. 351.6, 354.5, (b) 353.2, (Bal.) 703.2, 711.6, (b) 707.9.

α , β -Di-stearoyl-glycerin-phosphorsaures Colamin, $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}\cdot\text{O})_2\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{PO}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{NH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH}$:

Distearin-phosphorsäure-ester wurde in der bei der Beschreibung des Cholin-Salzes angegebenen Weise dargestellt und seine benzolische Lösung mit der berechneten Menge in Alkohol gelöstem Colamin-carbonat vereinigt. Bei 0° schied sich ein großer Teil des Salzes aus; er wurde aus absol. Alkohol bei -20° krystallisieren gelassen und die fast reine Hauptfraktion nochmals aus Benzol bei 0° umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz ist nur ungefähr die Hälfte der berechneten, bei Verwendung von Colamin-carbonat im Überschuß ist sie größer.

Weiß, undeutliche Kryställchen, leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, in der Wärme aber auch in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Äther und Aceton; mit warmem Wasser erhält man eine kolloidale Lösung. Die Substanz sintert bei 81° zu hochviskosen, durchscheinenden Kügelchen, die sich bei 177.5° unter Meniscus-Bildung vereinigen, dünnflüssig werden und bei 179.5° infolge Zersetzung trüben. Dieses Verhalten

¹⁾ Für ein Gemisch von 87 Tln. Colamin-carbonat und 13 Tln. Colamin,

gleich sehr dem des Kephals⁸⁾; dagegen reagiert die Verbindung gegen Phenol-phthalein als zweibasische, das Kephalin als einbasische Säure.

0.2011 g Sbst.: 0.4721 g CO₂, 0.1956 g H₂O. — 0.5314 g Sbst.: 6.67 ccm n_{10}^2 -H₂SO₄ = 9.35 mg N. — 0.6044 g Sbst.: 7.67 ccm n_{10}^2 -H₂SO₄ = 10.75 mg N und 0.0935 g Mg₂P₂O₇. — 0.2562 g Sbst.: 37.48 mg KOH. — 0.2798 g Sbst.: 41.79 mg KOH.

C₄₁H₈₄O₉NP. Ber. C 64.26, H 11.06, N 1.83, P₂O₅ 9.28, N.-Z. 146.5.

Gef. „ 64.03, „ 10.89, „ 1.76, 1.78, „ 9.87, „ 146.3, 149.4.

215. Ad. Grün und Richard Limpächer: *Synthese der Lecithine. (I. Mitteil.)*¹⁾.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Fa. Georg Schicht A.-G., Außig a. E.]

(Eingegangen am 12. Mai 1926.)

Wie die Konstitution der Fette zwar im Prinzip längst aufgeklärt, aber nur die von wenigen Fetten soweit erforscht ist, daß wir die Struktur ihrer einzelnen Bestandteile kennen, nämlich die Stellung der verschiedenen Säurereste in den mehrsaurigen Triglyceriden, so wissen wir auch erst wenig über die verschiedenen Lecithine des Eigelbes, der Samen, der Gehirn- und Nervensubstanz usw., kennen aber ihre Bauart im allgemeinen. Bald nachdem Baeyer²⁾ — vor 60 Jahren — die Konstitution des wichtigsten Bausteins, des Cholins, aufgeklärt hatte, erkannte Strecker³⁾ die Lecithine als Cholin-ester von Diglycerid-phosphorsäuren und zog auch bereits in Betracht, daß im Lecithin-Molekül „der saure Teil durch den basischen gebunden“ sein könnte. Hundeshagen⁴⁾ bestätigte die Auffassung Streckers, indem er das Cholin-Salz einer Distearin-phosphorsäure synthetisierte und zeigte, daß es — entgegen der Ansicht von Diakonow — mit Lecithin nicht identisch ist. Eine weitere Auflösung des Formelschemas gelang aber erst Willstätter und Lüdecke⁵⁾. Sie brachten die Untersuchungen über die Konstitution der Lecithine im allgemeinen zum Abschluß, indem sie bewiesen, daß die von Ulpiani⁶⁾ entdeckte optische Aktivität von Lecithinen auf der Bindung des Phosphorsäure-Restes in einer α -Stellung des Glycerin-Radikals beruht, wodurch dessen β -Kohlenstoffatom asymmetrisch wird. Danach sind die betreffenden Verbindungen Derivate von α, β -Diglyceriden, und zwar entsprechen die mit zwei gleichen Fettsäure-Resten der allgemeinen Formel I, die mit zwei verschiedenen Fettsäuren (deren überwiegendes oder sogar ausschließliches Vorkommen schon Strecker vermutete) der allgemeinen Formel II (nach den Ergebnissen der Synthese sind die Verbindungen als innere Salze formuliert).

⁸⁾ Vorläufige Mitteilung über die Synthese: Versammlung der Deutschen Naturforscher und Ärzte, Innsbruck 1924; s. a. Ch.-Ztg. 48, 726 [1924]. Eine genauere Beschreibung erfolgt demnächst.

¹⁾ Der hier beschriebene erste Teil der Untersuchung wurde im Sommer 1923 abgeschlossen und das Ergebnis im September des gleichen Jahres auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Jena mitgeteilt.

²⁾ A. 140, 306 [1866], 142, 322 [1867].

³⁾ A. 148, 77 [1868]. Vollständige Literatur-Angaben finden sich in der Dissertation von F. Kade „Zur Synthese des Lecithins“, Zürich 1911.

⁴⁾ J. pr. [2] 28, 219 [1883]. ⁵⁾ B. 37, 3753 [1904].

⁶⁾ R. A. L. [5] 10, I 368, 421 [1901].