

**152. Fritz Mayer, L. van Zütphen und H. Philipps:
Eine neue Darstellungsweise von Hydro-carbostyryl¹⁾ und seinen
Abkömmlingen.**

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Die leichte Zugänglichkeit der β -Chlor-propionsäure, welche heute ein in beliebigen Mengen und ausgezeichneter Reinheit erhältliches Produkt²⁾ geworden ist, hat uns veranlaßt, die Frage zu prüfen, ob mit ihrer Hilfe eine einfache Synthese des Hydro-carbostyryls und seiner Abkömmlinge möglich ist. Die bisher bekannt gewordenen Darstellungs-Möglichkeiten des Hydro-carbostyryls beschränken sich im wesentlichen auf die Reduktion der *o*-Nitrozimtsäure³⁾.

Durch den Austritt von Chlorwasserstoff bilden sich aus primären und sekundären aromatischen Aminen und β -Chlor-propionylchlorid leicht die Arylide der genannten Säure in guter Ausbeute. Bringt man diese vorsichtig zum Schmelzen und fügt zu der Schmelze feingepulvertes Aluminiumchlorid, so erhält man — fast immer in guter Ausbeute — unter erneuter Chlorwasserstoff-Abspaltung die entsprechenden Hydro-carbostyryl-Derivate (vergl. das Reaktionsschema B auf S. 859). Die Reaktion ähnelt der von Stollé⁴⁾ beschriebenen, welcher aus den Aryliden der Chlor-essigsäure Oxindole erhielt. Im einzelnen ist zu bemerken, daß alle primären Amine der Benzolreihe die Reaktion eingehen; ausgenommen sind die Alkoxyverbindungen der Arylide, welche beim Verschmelzen den Alkylrest einbüßen, indem Oxy-hydro-carbostyryle entstehen; weiter scheiden Amine mit Sulfo-, Carboxyl- und Nitrogruppen aus.

Bei Aryliden mit *m*-ständigen Substituenten ist Stellungsisomerie zu erwarten. Der Fall des *m*-Toluidins wurde näher untersucht, es entstehen auch tatsächlich zwei Isomere, die sich trennen lassen. Auch die Arylide sekundärer Amine sind der Reaktion zugänglich, so gibt das *N*-Methylanilid der β -Chlor-propionsäure beim Behandeln mit Aluminiumchlorid ein Öl vom Sdp.₁₅ 160°, dessen Analyse auf das erwartete Hydro-carbostyryl-Derivat stimmt. Das Anilid ist unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar, dagegen liefert es beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck unter Salzsäure-Abspaltung eine Verbindung vom Schmp. 76°, die auch in kleiner Menge neben dem Hydro-carbostyryl-Derivat in der Aluminiumchlorid-Schmelze entsteht. Diese Verbindung vom Schmp. 76° ist identisch mit dem *N*-Methylanilid der Acrylsäure. Merkwürdigerweise läßt sich der ungesättigte Charakter des Arylides nicht durch die Addition von Brom nachweisen. Wird das *N*-Methylanilid der Acrylsäure der Aluminiumchlorid-Schmelze unterworfen, so tritt kein Ringschluß zum Hydro-carbostyryl unter Umlagerung ein, sondern die Verbindung bleibt unverändert.

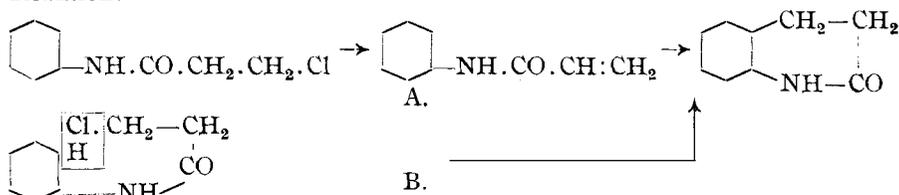
¹⁾ L. van Zütphen, Dissertat. Frankfurt a. M., 1924; Hugo Philipps, Dissertat. Frankfurt a. M., 1925; D. R. P. 415096 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning vom 24. 7. 1923.

²⁾ Lieferbar von Röhm und Haas A.-G. in Darmstadt; vergl. Vortrag von F. Mayer auf der Versammlung des Vereines Deutscher Chemiker in Rostock, Ztschr. angew. Chem. **37**, 394 [1924].

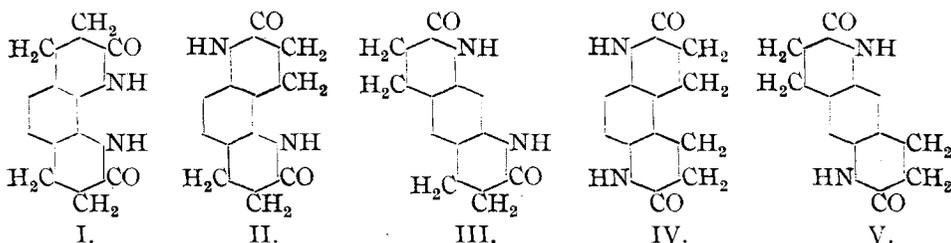
³⁾ vergl. V. Meyer-P. Jacobson, Bd. II, 3, 981.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **106**, 137 [1923]; D. R. P. 335763, 341112, Färb. Teerfarb.-Fabrikat. **18**, 445, 446.

Daraus ergibt sich ein Schluß auf den Reaktionsmechanismus der Hydro-carbostyryl-Bildung. Von den beiden Möglichkeiten des Verlaufes der Reaktion:



ist die zweite wahrscheinlich, was im Hinblick auf das Verhalten fettaromatischer, in der aliphatischen Kette halogenerter Ketone, wie in einer späteren Arbeit gezeigt wird, nicht vorausszusehen war. Das *N*-Äthyl-anilid der β -Chlor-propionsäure, wie auch das *N*-Methyl-anilid der β -Chlor-*n*-buttersäure verhalten sich in der Aluminiumchlorid-Schmelze normal, die Analysen der beiden Verbindungen zeigen jedoch zu hohe Kohlenstoffwerte, so daß der Verdacht auf leichte Salzsäure-Abspaltung nahe lag. Wir haben beide längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt, konnten aber nur bei dem *N*-Äthyl-anilid der β -Chlor-propionsäure salzsaures Äthyl-anilin fassen.



Ferner gelingt die Übertragung der Reaktion auf Diamine. Aus dem *N,N'*-Bis- β -chlorpropionyl-*o*-phenylendiamin entstand ein *o*-Phenanthrolin-Derivat (I); bei der *m*- und *p*-Verbindung bestehen zwei Möglichkeiten. Nun ist aber beim *m*- und *p*-Phenanthrolin nachgewiesen, daß in der Skraupschen Synthese die angularen Verbindungen entstehen; danach ergibt sich für unsere Verbindungen mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution II und IV.

Endlich läßt sich die Reaktion auf die Arylide der β -Chlor-*n*-buttersäure übertragen, wie schon oben beim *N*-Methyl-anilid erwähnt worden ist, so daß in dem stickstoff-haltigen Kerne methylierte Verbindungen zugänglich sind.

Aus alledem ergibt sich die Mannigfaltigkeit der Reaktion. Da nun die Möglichkeit besteht, durch Reduktion von den Hydro-carbostyryl-Derivaten zu den Tetrahydro-chinolinen zu gelangen, so ist ein Vergleich mit dem Wirkungsbereich der Skraupschen Synthese nicht unangebracht. Zur Darstellung von Tetrahydro-chinolin-Derivaten sind dort zwei Stufen nötig, die Darstellung des Chinolins und seine Reduktion, von denen die erstere oft mit außerordentlich schlechter Ausbeute verläuft. In unserem Falle sind allerdings drei Stufen nötig, von denen aber die Arylid-Darstellung wie der Hydro-carbostyryl-Ringschluß fast immer mit guter Ausbeute ver-

läuft. Auch ist hier die Darstellung *N*-alkylierter oder *N*-arylierter Verbindungen möglich, endlich noch die Gewinnung von in Stellung 4 methylsubstituierten Produkten.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Arylide.

Die besten Ausbeuten wurden wie folgt erhalten: $\frac{2}{10}$ Mol. desamins wurden mit 20 ccm reinem, trockenem Aceton am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und 12.8 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) β -Chlor-propionylchlorid bzw. 14.1 g β -Chlor-*n*-butyrylchlorid, mit 20 ccm Aceton verdünnt, langsam zutropfen gelassen. Nach 1-stdg. Kochen auf dem Wasserbade wurde in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, wobei das Arylid meist sofort fest ausfiel.

Arylide ⁶⁾ der β -Chlor-propionsäure mit	Schmp. (°)	Lösungsmittel zur Krystallisation	Ausbeute in %
Anilin	119	Wasser oder Methanol	90
<i>o</i> -Toluidin	78	Wasser oder verd. Alkohol	85—90
<i>m</i> -Toluidin	90	Alkohol	78
<i>p</i> -Toluidin ⁶⁾	121	Methanol	85
<i>o</i> -Chlor-anilin	86	verd. Methanol	90
<i>p</i> -Chlor-anilin	125	„	90
2.4-Dichlor-anilin	103	verd. Alkohol	85—90
<i>o</i> -Amino-phenol	125	Wasser oder Methanol	
<i>m</i> -Amino-phenol	132	Wasser und Alkohol	75
<i>p</i> -Amino-phenol	135	Wasser	53
<i>p</i> -Phenetidin	128	Alkohol	quant.
<i>p</i> -Nitranilin	208	„	quant.
<i>o</i> -Phenylendiamin (Diarylid) ..	178	Alkohol oder Wasser	80
<i>m</i> -Phenylendiamin (Diarylid) ..	170	verd. Alkohol	90
<i>p</i> -Phenylendiamin	239	Alkohol	85
Diphenylamin	96	Wasser	90

Arylide der β -Chlor- <i>n</i> -buttersäure mit	Schmp. (°)	Lösungsmittel zur Krystallisation	Ausbeute in %
Anilin ⁷⁾	90	verd. Alkohol	95
<i>o</i> -Toluidin	108	Alkohol	90
<i>p</i> -Toluidin	124	verd. Alkohol	85
<i>o</i> -Chlor-anilin	83	Äther	86
<i>p</i> -Chlor-anilin	104	verd. Alkohol	89
2.4-Dichlor-anilin	109	„	76
<i>o</i> -Amino-phenol	140	„	80
<i>o</i> -Phenylendiamin	160	Methanol	90

⁵⁾ Ein Teil der Arylide und Hydro-carbostyrile ist von Hrn. Ruppert zu anderen Zwecken dargestellt worden.

⁶⁾ R. Wolffenstein und J. Kollé, B. 41, 736 [1908].

⁷⁾ Michael, B. 34, 4053 [1901]. — Ein Teil der Arylide der β -Chlor-*n*-buttersäure ist von Hrn. stud. Schmidt dargestellt worden. — Die Analysen der Arylide sind in den Dissertationen von Zütphen, Philipps bzw. den noch erscheinenden der HHrn. Ruppert und Schmidt enthalten.

Darstellung der Hydro-carbostyryle.

20 Gew.-Tle. Arylid wurden in einem Rundkolben mit Quecksilber-Verschuß und Rührer, sowie aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr je nach dem

Hydro-carbostyryl aus dem Arylid der β -Chlor propionsäure mit	Name	Schmp. (^o)	Lösungsmittel zur Krystallisation	Ausbeute in %
Anilin	2-Keto- tetrahydro-chinolin ^o)	163	verd. Methanol	95
<i>o</i> -Toluidin	8-Methyl- „	112	Methanol	90
<i>p</i> -Toluidin	6-Methyl- „	106	verd. Alkohol	quant.
<i>o</i> -Chlor-anilin	8-Chlor- „	106	Wasser	85—90
<i>p</i> -Chlor-anilin	6-Chlor- „	167—168	Methanol	85—90
2,4-Dichlor-anilin	6,8-Dichlor- „	147—148	verd. Alkohol	quant.
<i>o</i> -Amino-phenol	8-Oxy- „	195	Wasser	60
<i>m</i> -Amino-phenol	Gemisch von 5- und 7-Oxy- tetrahydro-chinolin (eine Verb. isoliert)	230	Alkohol	
<i>p</i> -Amino-phenol	} 6-Oxy- tetrahydro-chinolin	237—238	Wasser	80
<i>p</i> -Phenetidin				
Diphenylamin	1-Phenyl-2-keto-tetra- hydro-chinolin	122	Alkohol	80
<i>o</i> -Phenylendiamin	2,9-Diketo-1.2.3.4.7.8.9.10- octhydro-phenanthrolin	365	Eisessig und Wasser	
<i>m</i> -Phenylendiamin ^o)	3,9-Diketo-1.2.3.4.7.8.9.10- octhydro-phenanthrolin	über	Eisessig und Wasser	
<i>p</i> -Phenylendiamin ^o)	3,9-Diketo-1.2.3.4.7.8.9.10- octhydro-phenanthrolin	über	Eisessig	80

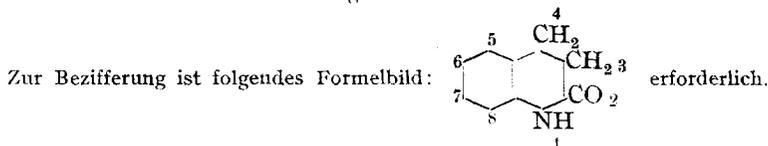
Hydro-carbostyryl aus dem Arylid der β -Chlor- <i>n</i> -buttersäure mit	Name	Schmp. (^o)	Lösungsmittel zur Krystallisation	Ausbeute in %
Anilin	2-Keto-4-methyl-tetra- hydro-chinolin	98	Wasser	55
<i>o</i> -Toluidin	4,8-Dimethyl-tetrahydro- chinolin	131	Alkohol	
<i>p</i> -Toluidin	4,6-Dimethyl-tetrahydro- chinolin	131	verd. Alkohol	57
<i>o</i> -Chlor-anilin	4-Methyl-8-chlor-tetra- hydro-chinolin	103	„	79
<i>p</i> -Chlor-anilin	4-Methyl-6-chlor-tetra- hydro-chinolin	172	„	92
2,4-Dichlor-anilin	4-Methyl-6,8-dichlor-tetra- hydro-chinolin	161	„	84
<i>o</i> -Amino-phenol	Reinigung nicht gelungen			
<i>o</i> -Phenylendiamin	2,9-Diketo-4,7-dimethyl- 1.2.3.4.7.8.9.10-octo- hydro-phenanthrolin	242	Toluol	60

^o) Eigenschaften und Schmelzpunkt des Hydro-carbostyryls stimmen mit den Angaben der Literatur überein. Auch bei den Hydro-carbostyryl-Derivaten haben die HHrn. Ruppert und Schmidt Anteil an der Darstellung.

^o) Die Schmelze wurde im Ölbad bei 170—180^o vorgenommen.

Schmelzpunkt auf dem Wasserbade oder im Ölbade zum Schmelzen gebracht und so viel feingepulvertes Aluminiumchlorid — meist insgesamt 40 Gew.-Tle. — zugefügt, bis keine Reaktion mehr eintrat. Es wurde sodann noch $\frac{1}{2}$ Stde. weiter erwärmt und gerührt, sodann mit Eis und Salzsäure zersetzt und das gebildete Hydro-carbostyryl abfiltriert und umkrystallisiert. Im Falle das Reaktionsprodukt nicht zum Erstarren zu bringen war, wurde es in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert.

Es kann sich als zweckmäßig erweisen, auch das Aluminiumchlorid sofort dem Arylid zuzumischen und dann die Erwärmung vorzunehmen.



2-Keto-5- und -7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

Das nach der Aluminiumchlorid-Schmelze aus dem *m*-Toluidid der β -Chlor-propionsäure erhaltene Rohprodukt erstarrte bald zu einem öligen Kuchen. Die Zerlegung in die beiden Isomeren gelang durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol oder durch Ausziehen mit Ligroin, in dem die Verbindung vom Schmp. 160° löslich ist. Man erhält so Nadeln vom Schmp. 160° und würfelförmige Krystalle vom Schmp. 131° . Wir haben jedoch Grund zu der Annahme, daß die Trennung nicht vollständig ist und die Schmp. der reinen Substanzen wohl höher liegen. Ausbeute 75%.

0.1223 g Subst. vom Schmp. 160° : 0.3328 g CO_2 , 0.0764 g H_2O . — 3.775 mg Subst. vom Schmp. 131° : 10.29 mg CO_2 , 2.39 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$ (161.15). Ber. C 74.49, H 6.88. Gef. C 74.24, 74.34, H 6.99, 7.09.

N-Monomethyl-anilid der β -Chlor-propionsäure.

Das auf die übliche Weise erhaltene Arylid bildet ein Öl. Die Destillation bei gewöhnlichem Druck vollzieht sich unter Salzsäure-Abspaltung und liefert ein sofort erstarrendes Öl. Schmp. 76° (aus Alkohol). Der Misch-Schmelzpunkt mit dem N-Methyl-anilid der Acrylsäure¹⁰⁾ zeigt keine Erniedrigung.

0.1600 g Subst.: 0.4383 g CO_2 , 0.1026 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$ (161.15). Ber. C 74.49, H 6.88. Gef. C 74.73, H 7.17.

Die Destillation unter vermindertem Druck ergab ein Öl vom Sdp.₁₅ 150° , dessen Analysenzahlen auf das normale Arylid stimmen.

0.2537 g Subst.: 0.5677 g CO_2 , 0.1414 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONCl}$ (197.62). Ber. C 60.75, H 6.12. Gef. C 61.04, H 6.24.

Das aus letzterem hergestellte 2-Keto-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin ist ein Öl vom Sdp.₇₆₀ $295-297^{\circ}$ und Sdp.₁₅ $160-161^{\circ}$. Der Vorlauf enthielt etwas der Verbindung vom Schmp. 76° .

0.2368 g Subst.: 0.6482 g CO_2 , 0.1473 g H_2O . — 0.1358 g Subst.: 9.5 ccm N (15° , 766 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$ (161.15). Ber. C 74.49, H 6.88, N 8.69. Gef. C 74.68, H 6.96, N 8.36.

¹⁰⁾ Moureu, Ann. Chim. Phys. [7] 2, 158 [1894].

N-Äthyl-anilid der β -Chlor-propionsäure.

Das wie üblich hergestellte Arylid siedet bei 156—162° unter 15 mm Druck, Analysenfraktion 158—159°. Bei gewöhnlichem Druck tritt keine merkbare Salzsäure-Abspaltung ein. Bei längerem Erhitzen bildet sich salzsaures Äthyl-anilin.

Die Analysenzahlen liegen etwas zu hoch, weil eben die Substanz der Destillation nicht ganz standhält.

0.1658 g Sbst.: 0.3882 g CO₂, 0.0966 g H₂O.

C₁₁H₁₄ONCl (211.64). Ber. C 62.39, H 6.67. Gef. C 63.88, H 6.52.

Das in der Aluminiumchlorid-Schmelze entstehende 1-Äthyl-2-keto-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin siedet bei 150—155° unter 15 mm Druck.

0.1650 g Sbst.: 0.4550 g CO₂, 0.1106 g H₂O. — 0.1301 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 766 mm).

C₁₁H₁₃ON (175.11). Ber. C 75.39, H 7.47, N 8.00. Gef. C 75.23, H 7.56, N 8.24.

Reduktion des Hydro-carbostyryls zum Tetrahydro-chinolin.

10 g Hydro-carbostyryl wurden in 250 ccm Amylalkohol gelöst und in die siedende Lösung allmählich 50 g Natrium eingetragen. Nachdem alles Natrium aufgelöst war, ließ man erkalten, versetzte mit Wasser und nahm den Amylalkohol über entwässertem Glaubersalz auf. Sodann wurde die Reduktion nochmals mit der gleichen Menge Natrium wiederholt unter Zugabe von noch 75 ccm Amylalkohol. Nach der Aufarbeitung wurde der Amylalkohol 3-mal mit Salzsäure ausgeschüttelt, die salzsauren Auszüge vom Amylalkohol befreit und mit Natronlauge versetzt. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Aus der Äther-Lösung ließen sich 5 g Tetrahydrochinolin vom Sdp. 248° isolieren. Schmp. des Pikrats 142°¹¹⁾; Färbung in Schwefelsäure-Bichromat-Lösung rot.

0.2914 g Sbst.: 0.8694 g CO₂, 0.2220 g H₂O.

C₉H₁₁N (133.15). Ber. C 81.14, H 8.33. Gef. C 81.39, H 8.52.

2-Keto-?-chlor-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

1 g Hydro-carbostyryl wurde in 25 ccm Benzol gelöst und dazu allmählich 1 g Sulfurylchlorid, mit etwas Benzol verdünnt, gegeben. Es trat Salzsäure-Entwicklung auf, die auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Das chlorierte Produkt fiel schon während der Umsetzung aus; Schmp. 175—176° (aus Alkohol).

0.2017 g Sbst.: 0.4393 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

C₉H₈ONCl (181.58). Ber. C 59.51, H 4.44. Gef. C 59.42, H 4.47.

N-Methyl-anilid der β -Chlor-n-buttersäure.

Das auf die übliche Weise erhaltene Produkt siedet ohne merkliche Zersetzung bei 265° unter gewöhnlichem Druck. Bei längerem Erhitzen trat Zersetzung ein, es konnte jedoch kein Produkt gefaßt werden. Die Analyse zeigt zu hohe Zahlen.

0.1832 g Sbst.: 0.4346 g CO₂, 0.0986 g H₂O.

C₁₁H₁₄ONCl (211.58). Ber. C 62.41, H 6.67. Gef. C 64.72, H 6.02.

¹¹⁾ B. 41, 993 [1908].

Das in der Aluminiumchlorid-Schmelze entstehende 1.4-Dimethyl-2-keto-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin zeigt richtige Analysenwerte. Sdp.₁₅ 170°. Ausbeute 75%.

0.2288 g Sbst.: 0.6302 g CO₂, 0.1519 g H₂O.

C₁₁H₁₃ON (175.11). Ber. C 75.43, H 7.43. Gef. C 75.14, H 7.42.

Frankfurt a. M., Februar 1927.

153. J. N. Frers: Beiträge zur Konstitution der festen Elektrolyte: Untersuchungen am Kupfer(I)-chlorid (II. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß bei festen Elektrolyten die einseitige Wanderung der Ionen auf dem verschiedenen festen Einbau in das Krystallgitter beruht. In der vorliegenden Mitteilung wird der Beweis erbracht, daß bei gemischt leitenden festen Salzen die Differenzierung der beiden Ionen-Arten im Gitter noch bedeutend weiter geht.

Als Untersuchungsmaterial diente das Kupfer(I)-chlorid.

1. Darstellung von Kupfer(I)-chlorid.

Um an dem Kupfer(I)-chlorid überhaupt subtile elektrische Messungen ausführen zu können, war zunächst einmal ein außerordentlich reines Ausgangsprodukt erforderlich. Die Darstellung wurde bei Dunkelkammerbeleuchtung folgendermaßen vorgenommen: Reinstes, im Handel bezogenes Kupfer(I)-chlorid wurde in konz. Salzsäure gelöst, die entstandene, tief dunkelgrüne Flüssigkeit filtriert und dann in ausgekochtes, frisch destilliertes Wasser gegossen. Das Kupfer(I)-chlorid fiel so rein weiß aus. Die überstehende Flüssigkeit wurde dekantiert und das Salz auf einem gehärteten Filter im Büchner-Trichter abfiltriert. Gewaschen wurde zunächst mit destilliertem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, dann mit absol. Alkohol und absol. Äther. Auch den letzten beiden Waschflüssigkeiten war etwas trockner Chlorwasserstoff zugesetzt. Der Salzkuchen wurde zunächst im ganzen über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum getrocknet. Nach einigen Tagen wurde die sich meistens an der Oberfläche des Kuchens bildende Oxyd-Haut entfernt. Dann wurde der Kuchen zerkleinert, wieder getrocknet usw. Das auf diese Art erhaltene Produkt erwies sich unter dem Mikroskop als außerordentlich rein, unter dem Polarisations-Mikroskop als völlig isotrop.

Bezüglich der Vorbereitung des Präparates zu den Versuchen ist Folgendes zu bemerken: Vor dem Pressen zu Zylindern wurde das Pulver entweder nochmals im elektrischen Ofen im Kohlensäure-Strom bei der jeweiligen Versuchs-Temperatur 2 Stdn. getrocknet, oder die Substanz wurde in Jenenser Reagenstrohren im scharf getrockneten und gereinigten Kohlensäure-Strom geschmolzen. Das Pressen geschah in einem Diamantmörser von 12 mm Bohrung. Die Länge der Zylinder schwankte von 0.5—1 cm Länge. Der beim Pressen angewandte Druck wurde so niedrig wie möglich gehalten, um eine etwaige Zersetzung durch hohen Druck auszuschalten. Die so vorbereiteten Zylinder wurden vor dem Gebrauch allseits poliert. Für den Versuch wurden sie mit einer

¹⁾ B. 57, 1693 [1924].