

#### 84. Hans Bincer und Kurt Hess: Die chemische Konstitution des Pentaerythrits.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. Februar 1928.)

Durch die röntgenographischen Untersuchungen am Pentaerythrit<sup>1)</sup> und die wichtigen Überlegungen K. Weißenbergs<sup>2)</sup> ist bekanntlich der Pentaerythrit wieder in den Vordergrund getreten. Dieser Bedeutung entspricht in keiner Weise das bisher von organisch-präparativer Seite für die Aufstellung einer Konstitutionsformel des Pentaerythrits beigebrachte Material.

Die allgemein benutzte, von B. Tollens und P. Wigand<sup>3)</sup> vorgeschlagene Konstitutionsformel (I) des Pentaerythrits geht weder aus der bisher einzig bekannten Darstellung aus Formaldehyd und Acetaldehyd bei Gegenwart von Kalkwasser hervor, noch können irgendwelche, bisher bekannte Abbau-Reaktionen zur Begründung dieser Formel ernstlich herangezogen werden.

Außer der Zusammensetzung, dem Molekulargewicht und dem Nachweis von vier veresterbaren Hydroxylgruppen führen Tollens und Wigand zugunsten ihrer Auffassung lediglich die Beobachtungen an, daß bei der Oxydation des Pentaerythrits keine Essigsäure, bei der Behandlung mit Jod und Natronlauge kein Jodoform auftritt, und daß im Gegensatz zu den Zucker-Alkoholen mit unverzweigter Kette bei Einwirkung von Jodwasserstoff keine Reduktion, sondern auffallenderweise Veresterung bis zum 4-fach jodierten Kohlenwasserstoff stattfindet.

Neben diesen Anhaltspunkten, die negativen Charakter haben, sind sogar im Verlauf der Bemühungen, sie durch einwandfreie Umwandlungen in Verbindungen bekannter Konstitution zu vertiefen, nur Reaktionen bekannt geworden, die durchaus nicht geeignet erscheinen, die Tollenssche Formel zu stützen. Tollens und seine Mitarbeiter<sup>4)</sup> haben festgestellt, daß bei Versuchen, in den Trihalogenderivaten des Pentaerythrits das Halogen durch Einwirkung von Zink in saurer Lösung gegen Wasserstoff auszutauschen, nicht der erwartete primäre Trimethyl-äthylalkohol (IX)<sup>5)</sup> entsteht, sondern neben Substitution auch intramolekulare Abspaltung von Halogen stattfindet<sup>6)</sup>. Wie Tollens selbst schon hervorgehoben hat, sind diese Produkte für Konstitutionsfragen nicht zu verwerten.

P. Gustavson<sup>7)</sup> hat durch Einwirkung von Zink auf das Tetrabromid (II) in alkoholischer Lösung ein Präparat der Zusammensetzung  $C_5H_8$  erhalten, das schließlich<sup>8)</sup> von O. Philipow<sup>9)</sup> als ein Gemisch von Methyl-cyclobuten (III) und Methylen-cyclobutan (IV) erkannt worden ist.

1) H. Mark und K. Weißenberg, *Ztschr. Physik* **17**, 301 [1923].

2) *B.* **59**, 1526 [1926].      3) *A.* **265**, 316 [1891].

4) B. Tollens, P. Rave und H. Hosäus, *A.* **276**, 58, 67 [1893].

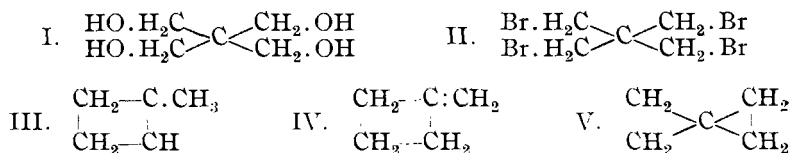
5) L. Tissier, *Bull. Soc. chim. France* [3] **5**, 49, 834 [1891].

6) Genau derselbe Reaktionsverlauf wurde von uns bei der katalytischen Dehalogenisierung mit Palladiumwasserstoff bei Gegenwart von alkoholischem Kali beobachtet.

7) *Journ. prakt. Chem.* [2] **54**, 97 [1896].

8) vergl. auch N. J. Demjanow, *B.* **41**, 915 [1908]; N. J. Demjanow und M. Dojarenko, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **43**, 507, 835 [1911]; *C.* **1911**, II 1681; A. Faworsky und W. Batalin, *B.* **47**, 1648 [1914].

9) *Journ. prakt. Chem.* [2] **93**, 163 [1916].



Die Formeln dieser Verbindungen stehen offenbar in keinem direkten Zusammenhang mit der Formel I des Pentaerythrits. Die Bildung von III und IV kann aus I nur durch sekundäre Umlagerungen gedeutet werden<sup>10)</sup>.

H. Fecht<sup>11)</sup> und N. Zelinsky<sup>12)</sup> haben irrthümlich geglaubt, den Gustavsonschen Kohlenwasserstoff als Spirocyclan (V) auffassen zu müssen, und damit indirekt die Konstitution I für den Pentaerythrit bewiesen zu haben.

Auch andere organisch-präparative Arbeiten auf dem Gebiete des Pentaerythrits haben für die Konstitutionsfrage keine neuen Gesichtspunkte ergeben<sup>13)</sup>.

Ein Beweis für die Konstitution des Pentaerythrits, die zu einer Bestätigung der Auffassung von Tollens und zum strengen Ausschluß jeder anderen, etwa denkbaren Formel geführt hat, ergab sich aus folgenden Umsetzungen:

Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pentaerythrit entsteht das bereits von Tollens und Wigand gelegentlich beobachtete Dijodhydrin (VI) des Pentaerythrits, dessen Ausbeute durch Abänderung der Versuchsbedingungen auf 45% d. Th. gesteigert werden konnte. Bei der Bildung des Dijodhydrins ist das Kohlenstoffskelett des Pentaerythrits erhalten geblieben; das Umsetzungsprodukt des Dijodhydrins mit Silberacetat ergab nach der erschöpfenden Acetylierung das bekannte Tetraacetat des Pentaerythrits (Acetyl-Bestimmung und Misch-Schmelzpunkt). Im Dijodhydrin (VI) ließ sich in alkohol. Lösung bei 50—55° in Gegenwart von Pyridin und Magnesiumoxyd Jod quantitativ gegen Wasserstoff mit Hilfe von Palladium (auf Bariumsulfat niedergeschlagen) und Wasserstoff ersetzen. Das Reaktionsprodukt war mit dem von M. Apel und B. Tollens<sup>14)</sup> aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd dargestellten 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3) (VII) identisch, dessen Konstitution durch Oxydation zu Dimethyl-malonsäure (VIII), sowie durch Reduktion<sup>15)</sup> des Brom-

<sup>10)</sup> Al. Faworsky und W. Batalin, B. **47**, 1648 [1914]; vergl. auch L. Tissier, Ann. Chim. Phys. [6] **29**, 362 [1893].

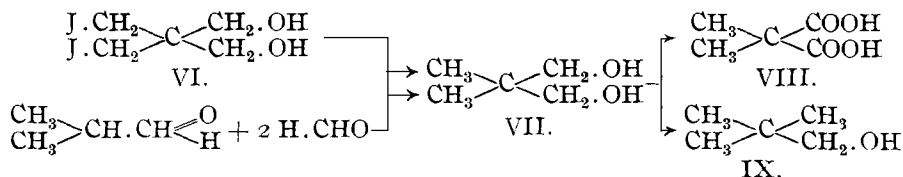
<sup>11)</sup> B. **40**, 3883 [1907]; vergl. dagegen B. Mereshkowski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 517 [1914]; C. **1914**, II 1266. <sup>12)</sup> B. **46**, 160 [1913].

<sup>13)</sup> M. Schulz und B. Tollens, B. **27**, 1894 [1894]; A. **289**, 28 [1896]; M. Apel und B. Tollens, A. **289**, 34 [1896]; M. Bougault, Compt. rend. Acad. Sciences **123**, 187 [1896]; W. H. Perkin und J. L. Simonsen, Journ. chem. Soc. London **87**, 860 [1905]; J. Read, Journ. chem. Soc. London **101**, 2090 [1912]; D. Radulescu und J. Tanasescu, C. **1923**, III 138, **1924**, I 2249; L. Tschugaeff und S. Iljin, Ztschr. anorgan. Chem. **135**, 145 [1924]; P. van Romburgh, Ztschr. physikal. Chem. **130**, 334 [1927]; L. Orthner, B. **61**, 116 [1928]; A. Skrabal und S. Kalpasanoff, B. **61**, 55 [1928]; P. Pfeiffer und P. Backes, B. **61**, 434 [1928].

<sup>14)</sup> A. **289**, 36 [1896]; vergl. dazu auch A. Just, Monatsh. Chem. **17**, 76 [1896], sowie A. Franke, Monatsh. Chem. **26**, 43 [1905].

<sup>15)</sup> A. Franke, Monatsh. Chem. **34**, 1899 [1913].

hydrins zu  $\beta, \beta, \beta$ -Trimethyl-äthylalkohol<sup>16)</sup> (IX) sichergestellt ist. Die Identität des Reaktionsproduktes aus Pentaerythrit mit diesem Glykol wurde durch Misch-Schmelzpunkt, krystallographischen Vergleich, sowie durch den Misch-Schmelzpunkt der Dibenzoate bewiesen.



Dadurch ist die Konstitution I des Pentaerythrits bewiesen.

Die Aussage der geometrischen Struktur-Theorie Weißenbergs, die für das Molekül des Pentaerythrits im Krystall lediglich auf Grund der tetragonalen Krystalsymmetrie und des Valenzbegriffes die Konstitutionsformel I fordert, wird durch diesen, von jeder krystallographischen Angabe unabhängigen Befund bestätigt. Aus dieser Bestätigung geht hervor, daß wenigstens in konstitutiver<sup>17)</sup> Hinsicht auch hier Rückschlüsse von dem Molekül im Krystall auf das in amorpher Phase gerechtfertigt erscheinen.

Es ist in präparativer Hinsicht bemerkenswert, daß in dem Dijodhydrin (VI) ein glatter Ersatz des Halogens durch Wasserstoff nur bei Gegenwart von Magnesiumoxyd und Pyridin erfolgt. Hydrierungsversuche am Dibrom- und Tribromhydrin des Pentaerythrits haben trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

Die Absicht, die Formel I durch Umsatz des Tetrabromids (II) mit Kaliumcyanid und Verseifung des zu erwartenden Nitrils zu der bekannten Methantetraessigsäure<sup>18)</sup> zu beweisen, ließ sich nicht durchführen, da das Tetrabromid mit Kaliumcyanid nicht in der gewünschten Weise reagierte. Über eine ähnliche Beobachtung berichtet A. Franke<sup>19)</sup> gelegentlich des Versuches, das Dibromid des Tetramethylmethans mit Kaliumcyanid umzusetzen.

Für die dem einen von uns (H. Bincer) von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung gestellten Mittel sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2.2-Bis-[jod-methyl]-propandiol-(1.3) (Dijodhydrin des Pentaerythrits, VI).

13 g Pentaerythrit (käuflich) wurden mit 130 g Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) im Paraffinbad rückfließend unter Durchleiten von Kohlensäure 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe einer geringen Menge roten Phosphors zur erkalteten Lösung wurde im Kohlensäure-Strom die überschüssige Jodwasserstoffsäure abdestilliert, bis bei einer Bad-Temperatur von 210° nichts mehr überging. Der Rückstand wurde wiederholt so lange mit

<sup>16)</sup> L. Tissier, Bull. Soc. chim. France [3] 5, 49, 834 [1891].

<sup>17)</sup> In räumlich konfigurativer Hinsicht liefert dieser Befund selbstverständlich keinerlei Beitrag zu dem in sterischer Beziehung noch ungeklärten Konstitutionsproblem des Pentaerythrits.

<sup>18)</sup> C. K. Ingold und L. C. Nickolls, Journ. chem. Soc. London 121, 1638 [1922].

<sup>19)</sup> Monatsh. Chem. 34, 1898 [1913].

Wasser ausgekocht, bis aus dem Filtrat beim Abkühlen sich keine weißen Krystalle mehr abschieden, wobei etwa noch vorhandenes freies Jod durch Kochen entfernt wurde.

Aus den vereinigten, filtrierten Auszügen wurden 12.5 g Dijodhydrin vom Schmp. 129.5–130.5° (unkorr.) gewonnen, wozu durch Einengen der Mutterlauge und Umlösen des ausgefallenen Produktes noch weitere 3.1 g vom gleichen Schmelzpunkt kamen. (Ausbeute 46% d. Th.)

Zur Analyse und zur Hydrierung wurde noch einmal aus der 24-fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht änderte.

7.918 mg Sbst. ( $P_2O_5$ , 35°, 12 mm): 10.38 mg AgJ<sup>20</sup>).

$C_5H_{10}O_2J_2$  (355.92). Ber. J 71.35. Gef. J 70.86.

#### Pentaerythrit-tetraacetat.

5 g Dijodhydrin wurden mit 8 g Silberacetat und 25 ccm Eisessig im Einschlußrohr 24 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Nach dem Absaugen von den Silbersalzen und Nachwaschen mit etwas Eisessig und Äther wurde das essigsäure Filtrat im Vakuum eingedunstet, der Rückstand mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert.

Die Umsetzung war vollständig, wie aus der Bestimmung des gebildeten Silberjodids nach Entfernung des überschüssigen Silberacetates mit verd. Salpetersäure hervorgeht (gef. 6.4 g AgJ; ber. 6.56 g AgJ). Der Äther-Rückstand wurde daher zur völligen Acetylierung ohne weiteres mit 6 g Essigsäure-anhydrid und einer Spur Chlorzink 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, die Lösung mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 82–83° (unkorr.). Der Misch-Schmelzpunkt mit Pentaerythrit-tetraacetat von gleichem Schmelzpunkt, das durch direkte Acetylierung von Pentaerythrit erhalten war, zeigte keine Depression.

0.1387 g Sbst.<sup>21</sup>) ( $P_2O_5$ , 12 mm, 20°): 31.1 ccm  $Ba(OH)_2$  ( $F = 0.05835$ ).

$C_5H_8(C_2H_3O_2)_4$  (304.16). Ber.  $CH_3.CO$  56.58. Gef.  $CH_3.CO$  56.29.

#### 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3) (VII).

8.951 g Dijodhydrin wurden in einer Willstätterschen Schüttel-Énte mit Doppelmantel zur Warmwasser-Heizung in 50 ccm 96-proz. Alkohol gelöst, nach Zusatz von 5.5 g Pyridin und 3 g Magnesiumoxyd mit 3 g 5-proz. Palladium-Bariumsulfat<sup>22</sup>) versetzt und in üblicher Weise bei 50–55° mit Wasserstoff geschüttelt.

Bis zu Aufnahme der einem Jodatome entsprechenden Wasserstoff-Menge erfolgte die Absorption sehr rasch (etwa 650 ccm in 30 Min.), dann verlangsamte sich die Reaktion und war nach etwa 24 Stdn. bei einem Verbrauch von 1360 ccm Wasserstoff (17°, 750 mm) beendet (die Theorie verlangt unter denselben Bedingungen 1237 ccm). Nach dem Abfiltrieren wurde der Äthylalkohol vorsichtig mit einem Drei-Kugel-Aufsatz abdestilliert. Das Gemisch

<sup>20</sup>) Carius-Bestimmung. Die Substanz wurde 24 Stdn. auf 300° mit Salpetersäure erhitzt. Bei niedrigerer Temperatur und kürzerem Erhitzen erhält man wechselnde und wesentlich höhere Werte, wie auch Tollens und Wigand angeben.

<sup>21</sup>) Ausgeführt nach K. Hess und W. Weltzien, A. **435**, 64 [1923], **443**, 110 [1925].

<sup>22</sup>) Hergestellt nach den Angaben von E. Schmidt, B. **52**, 409 [1919].

von Katalysator und Magnesiumoxyd wurde mit Wasser gewaschen, der Lösung zur Bindung des Pyridins 11 g kryst. Kaliumbisulfat zugegeben, diese mit dem Destillationsrückstand vereinigt und auf 200 ccm aufgefüllt.

Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes wurde in 2 ccm der Lösung nach Verdünnen und Ansäuern mit Salpetersäure der Jodgehalt mit Silbernitrat nach Volhard bestimmt. Dabei wurden 5.17 ccm  $n_{10}$ -Silbernitrat-Lösung, entsprechend einem Jodgehalt von 73.31% der angewandten Substanz, verbraucht, während sich für eine quantitative Abspaltung von Jod 71.35% errechnen. Danach ist das gesamte Jod des Jodhydrins als ionisiertes Jod ausgetreten.

Die wäßrige Lösung wurde im Kempfschen Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther extrahiert, die Äther-Lösung zur Entfärbung mit je einem Körnchen Natriumsulfit und wasser-freier Soda versetzt und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers wurde der Rückstand über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet, wobei er zu einer krystallisierten Masse erstarrte. Ausbeute 2.1 g (theoret. 2.4 g) vom Schmp. 112–117°. Nach dem Umkrystallisieren aus trockenem Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 128° (unkorr.), der bei weiterem Umkrystallisieren konstant blieb. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus Isobutyraldehyd (s. u.) hergestellten Glykol zeigte keine Depression.

Die Krystalle haben annähernd den gleichen Brechungsindex wie Benzol. Beide Substanzen krystallisieren in monoklinen Nadeln mit einem Auslöschungswinkel von 15.2°<sup>23)</sup>.

0.1171 g Sbst. ( $P_2O_5$ , 12 mm, 20°): 0.2480 g  $CO_2$ , 0.1212 g  $H_2O$ .

$C_5H_{12}O_2$  (104.1). Ber. C 57.69, H 11.53. Gef. C 57.76, H 11.58.

Zum Vergleich wurde das Dimethyl-propandiol nach der Vorschrift von A. Franke<sup>24)</sup> aus käuflichem, durch Destillation gereinigtem Isobutyraldehyd und Formaldehyd-Lösung, deren Gehalt durch Titration ermittelt wurde, hergestellt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols und Wassers im Vakuum wurde der erstarrende Rückstand, abweichend von der Vorschrift, nicht im Vakuum destilliert, sondern sofort aus trockenem Benzol umkrystallisiert.

Aus 18 g Isobutyraldehyd, 43 ccm Formaldehyd (35.4 Vol.-%) und 14 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 103 g absol. Alkohol, wurden 16.8 g Glykol vom Schmp. 128–129° (unkorr.) erhalten.

Dibenzoylverbindung des 2.2-Dimethyl-propandiols-(1.3).

1 g Glykol aus Pentaerythrit wurde unter Eiskühlung portionenweise in ein abgekühltes Gemisch von 3.75 g Benzoylchlorid und 2.5 g Pyridin eingetragen, über Nacht stehen gelassen und dann 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde zur möglichst vollständigen Abscheidung des Pyridin-Chlorhydrats mit trockenem Äther verrührt, abfiltriert, mit Äther gewaschen und die ätherische Lösung zur Entfernung etwa noch vorhandenen Pyridins mit einer wäßrigen Lösung von 5 g kryst. Kaliumbisulfat geschüttelt. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser wurde zur Zerstörung überschüssigen Benzoylchlorids über Nacht auf der Schüttelmaschine mit 7 g gefälltem Bariumcarbonat und wenig Wasser geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren von Bariumcarbonat wurde die abgetrennte Lösung mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, der

<sup>23)</sup> Von Hrn. Dr. Rein in freundlicher Weise bestimmt.

<sup>24)</sup> Monatsh. Chem. 26, 43 [1905].

Äther abdestilliert und der im Vakuum-Exsiccator bald erstarrende Rückstand aus wenig absol. Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 52—54° (unkorr.).

0.1512 g Sbst. ( $P_2O_5$ , 12 mm, 20°): 0.4043 g  $CO_2$ , 0.0872 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{26}O_4$  (312.16). Ber. C 73.08, H 6.41. Gef. C 72.92, H 6.45.

In gleicher Weise wurde das aus Isobutyraldehyd hergestellte Glykol in die Dibenzoylverbindung übergeführt. Schmp. 52—54° (unkorr.). Der Misch-Schmp. mit dem Präparat aus Pentaerythrit zeigte keine Depression.

2.2 - Bis - [brom - methyl] - 3 - brom - propanol (Tribromhydrin des Pentaerythrits,  $Br.CH_2.C[CH_2.Br]_2.CH_2.OH$ ).

Diese Verbindung entsteht, abweichend von den Angaben Zelinskys, auch bei der Darstellung des Dibromhydrins, wie folgender Versuch zeigt:

20 g Pentaerythrit (käuflich) wurden nach den Angaben N. Zelinskys<sup>25</sup>) mit 120 g bei 0° gesättigter, wäßriger Bromwasserstoffsäure in 2 Einschmelzröhren 8 Stdn. auf 125° erhitzt.

Zur Trennung des gleichzeitig entstandenen Di- und Tribromhydrins wurde folgendermaßen verfahren: Die dunkle, ölige Schicht des in 2 Schichten abgeschiedenen Rohr-Inhalts wurde mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und die Waschwässer mit der wäßrigen Schicht vereinigt. Das Öl wurde in Äther gelöst, filtriert, das Filtrat mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand nach Abdestillieren des Äthers aus wenig Benzol umgelöst, wobei in der Mutterlauge dunkelgefärbte, schmierige Produkte zurückblieben. Das mit etwas Benzol nachgewaschene Produkt wurde zweckmäßig durch Lösen in heißer 75-proz. Essigsäure und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser gereinigt. Ausbeute 9.2 g. Schmp. 69° (unkorr.). Der Misch-Schmelzpunkt mit reinem Tribromhydrin (s. u.) zeigte keine Depression.

Die wäßrige Schicht wurde mit den Waschwässern im Vakuum (30 mm) eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Das Dibromhydrin (5.9 g) wurde in Nadeln vom Schmp. 109—110° (unkorr.) erhalten und zeigte die von Zelinsky angegebenen Eigenschaften.

8.192 mg Sbst. ( $P_2O_5$ , 12 mm, 35°): 11.775 mg AgBr.

$C_8H_{10}O_2Br_2$  (261.92). Ber. Br 61.05. Gef. Br 61.17.

Zweckmäßig stellt man das bisher nur wenig untersuchte Tribromhydrin nach folgender Vorschrift her: 25 g Pentaerythrit (käuflich) wurden mit 150 g bei 0° gesättigter, wäßriger Bromwasserstoffsäure in 3 Einschlußröhren 20 Stdn. auf 140° erhitzt, das Reaktionsprodukt ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und die filtrierte ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther-Rückstand wurde durch Behandeln mit Benzol wie oben gereinigt und 30.5 g vom Schmp. 65—66° erhalten. Diese wurden in siedender 75-proz. Essigsäure gelöst und die unmittelbar nach dem Erkalten ausfallende Fraktion abfiltriert (3.6 g). Schmp. 148—151°. Die Substanz ist das bekannte Tetrabromhydrin des Pentaerythrits (Ausbeute 5% d. Th.). Aus der Lösung wurde die Hauptmenge an reinem Tribromhydrin durch Einengen und Ausfällen mit Wasser gewonnen. Ausbeute 26.4 g, d. i. 44% d. Th. Schmp. 70—71° (unkorr.), während Rave und Tollens „gegen 60°“ angeben.

3.687 mg Sbst. ( $P_2O_5$ , 12 mm, 20°): 6.428 mg AgBr.

$C_8H_9OBr_3$  (324.83). Ber. Br 73.85. Gef. Br 74.19.

<sup>25</sup>) B. 46, 160 [1913].