

Erwärmen gelöst. Hierauf fügt man eine Lösung von 0.156 g Natriumalkoholat (1 Mol.) in ca. 5 ccm absol. Alkohol hinzu. Es tritt hierbei ein Farbumschlag von gelb in tief orange ein. Zur Isolierung des Salzes fällt man mit ca. 200 ccm absol. Äther, läßt den Niederschlag einige Stunden absitzen und filtriert unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf einer Glasnutsche ab. Nach dem Waschen mit absol. Äther verbleibt das Natriumsalz als orangegelbes, krystallines Pulver, welches mit Wasser sofort quantitativ in Natronlauge und Oxim vom Schmp. 180—181° im Vakuum zerfällt.

Reduktion des *N*-Methyl-2-chinolon-oxims: 0.5 g Oxim werden in 10 ccm konz. Salzsäure unter schwachem Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von 2 g Zinnchlorür in ca. 6 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach 12-stdg. Erwärmen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß auf 80—90° ist die Reduktion vollständig. Es scheidet sich ein schwer lösliches, gut krystallisiertes Zinntetrachlorid-Doppelsalz des *N*-Methyl-2-aminochinolin-Chlormethylats ab. Dieses wird auf einer Glasnutsche abgesaugt und mit wenig konz. Salzsäure nachgewaschen. Hierauf wird pulverisiert, in 1-n. Salzsäure suspendiert und mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Im eingeeengten Filtrat krystallisiert bei Zusatz einer konz. Kaliumjodid-Lösung das 2-Aminochinolin-Jodmethylat in hellgelben, haarförmigen Nadeln. Aus wenig Wasser umgelöst, schmolz es bei 245—246° und gab mit einem aus 2-Jodchinolin-Jodmethylat hergestellten 2-Aminochinolin-Jodmethylat vom Schmp. 246—247° keine Depression.

### 342. Walter Fuchs und Otto Horn: Zur Kenntnis des genuinen Lignins, II.: Einwirkung von Brom auf acetyliertes Fichtenholz.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-Forschung in Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 13. September 1928.)

Fichtenholz läßt sich mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure als Katalysator acetylieren. Dieses in der voraufgegangenen Abhandlung zur Lignin-Chemie<sup>1)</sup> beschriebene acetylierte Holz bildet das Ausgangsmaterial der vorliegenden Untersuchung. Läßt man auf trocknes acetyliertes Holz eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Jod als Katalysator einwirken, so findet unter geeigneten Bedingungen eine recht konstante Brom-Aufnahme statt, und man erhält unter geringer Abspaltung von Acetylgruppen und geringer Entwicklung von Bromwasserstoff ein Produkt mit rund 6% Brom. Dieses Produkt wird im Folgenden als 1. Perbrom-acetylholz bezeichnet.  $\frac{2}{3}$  vom Bromgehalte dieses Holzes können durch Behandeln mit einer Lösung von Alkaliacetat in Form von Bromwasserstoff wieder abgespalten werden. Hierbei verbleibt ein Präparat von unveränderter Holzstruktur, welches nach Ergänzung der abgespaltenen Essigsäure 2% Brom, 38—39% Acetyl und 17% Lignin enthält. Dieses Präparat wird im Folgenden als 1. Brom-acetylholz bezeichnet.

Beim Aufschluß durch saure Hydrolyse liefert sowohl das 1. Perbrom-acetylholz als auch das 1. Brom-acetylholz ein Lignin-Präparat mit etwa

<sup>1)</sup> B. 61, 948 [1928].

11% Brom. Daraus geht hervor, daß zumindest das festgebundene Brom praktisch ganz im Lignin-Anteil enthalten ist.

Aus den angegebenen Tatsachen ist zu schließen, daß das acetylierte Holz ein durch Brom substituierbares Wasserstoffatom, sowie eine additionsfähige Doppelbindung besitzt. Durch Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff aus dem 1. Perbrom-acetylholz müssen daher 2 neue Doppelbindungen entstanden sein; oder mit anderen Worten: das 1. Brom-acetylholz muß an Stelle der einen Doppelbindung des ursprünglichen Acetylholzes deren zwei enthalten. Dieser Schluß konnte experimentell bestätigt werden.

Das 1. Brom-acetylholz vermag nämlich, neuerlich Brom aufzunehmen. Diese Wiederholung der Brom-Einwirkung führt zum 2. Perbrom-acetylholz, welches durchschnittlich 9% Brom enthält.  $\frac{3}{5}$  dieses Bromgehaltes, rund 5.5% Brom, lassen sich mit Hilfe von Alkaliacetat-Lösung in Form von Bromwasserstoff abspalten. Es entsteht so das 2. Brom-acetylholz, welches nach Ersatz seines geringen Acetyl-Verlustes 3.5% Brom, 18% Lignin und 37% Acetyl enthält.

Wenn man von gut getrockneten und sorgfältig acetylierten Proben ausgeht, bietet die Herstellung der verschiedenen Bromprodukte keine Schwierigkeit. Zu beachten ist, daß sowohl das 1. als auch das 2. Perbrom-acetylholz zur Zersetzung durch spontane Abspaltung von Bromwasserstoff neigen und deshalb tunlichst rasch zu analysieren sind. Die im Verlaufe der Umsetzungen abgespaltenen, geringen Mengen Acetyl zu ersetzen, scheint nicht immer ganz leicht zu sein.

Wie bereits erwähnt, liefern 1. Perbrom-acetylholz und 1. Brom-acetylholz bei der sauren Hydrolyse Lignin-Präparate von annähernd gleichem Bromgehalt. Ebenso ergeben stets auch das 2. Perbrom-acetylholz und das 2. Brom-acetylholz Lignin-Präparate gleichen Bromgehaltes. Das 1. Bromlignin enthält rund 11% Brom, das 2. Bromlignin rund 18% Brom. Auch hier ist also zumindest alles festgebundene Brom der Holzpräparate deren Lignin-Anteil zuzuschreiben.

Das Gleiche läßt sich aber auch für die locker gebundenen Brom-Mengen wahrscheinlich machen. Denn die quantitativen Ergebnisse zeigen, daß in allen Reaktionsstadien einfache, ganzzahlige Verhältnisse zwischen allen in Betracht kommenden Brom-Mengen bestehen. Allem Anscheine nach nimmt das acetylierte Fichtenholz ein Bromatom durch Substitution in feste und 2 Bromatome durch Addition in lockere Bindung in seinem Lignin-Anteil auf; durch Abspaltung der beiden locker gebundenen Bromatome in Form von Bromwasserstoff entstehen 2 neue Doppelbindungen; diese nehmen bei neuerlicher Einwirkung von Brom 4 Bromatome auf, und von letzteren sind schließlich 3 Atome in Form von Bromwasserstoff wieder abspaltbar, während das 4. Bromatom im Lignin-Anteil verbleibt.

Der beschriebene vierstufige Reaktionsablauf weist offenbar eine deutliche Analogie zu dem Vorgang der erschöpfenden Bromierung auf, durch welche hydrierte Benzolkerne in rein aromatische überführbar sind. Es ist demnach die Auffassung berechtigt, daß das genuine Lignin-acetat einen Tetrahydro-benzol-Ring enthält, der durch erschöpfende Bromierung in ein Derivat des Brom-benzols übergegangen ist. Daneben kommt noch in Frage ein Ringsystem mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen oder eine langgestreckte offene Kette. Übrigens ist auch der hypothetische Tetrahydro-benzol-Kern nur als Baustein eines erheblich größeren Moleküls zu denken.

Eine vorläufige Entscheidung zwischen diesen verschiedenen Möglichkeiten läßt sich experimentell durch eine 3. Bromierung, durch Einwirkung von Brom auf das 2. Brom-acetylholz, erzielen. Hierbei wird kein Brom mehr aufgenommen. Diese Beobachtung ist wohl nur mit der Annahme eines erschöpfend bromierten, ursprünglichen Tetrahydrobenzols vereinbar; denn eine Polymethylen-Verbindung oder eine langgestreckte aliphatische Kette müßten neuerlich beträchtliche Mengen Brom aufnehmen.

Aus den Bromgehalten der verschiedenen Präparate kann man die Mindest-Molekulargröße des im acetylierten Holz vorhandenen Lignins berechnen. Es ergibt sich ein Mittelwert von 690 ( $\pm 40$ ). Neuere direkte Molekulargewichts-Bestimmungen verschiedener Lignin-Präparate liefern einen Durchschnittswert von rund 800<sup>2)</sup>. Beim Vergleich dieser beiden Werte ist Folgendes zu berücksichtigen: Auf dem Wege vom Fichtenholz zum 2. Brom-acetylholz verliert man etwa 12–15% Lignin, wobei der Hauptverlust bereits bei der Acetylierung des Holzes erfolgt. Wenn man an die Möglichkeit denkt, daß es sich bei diesem Verluste um die Entfernung eines Lignin-Bausteines aus dem Lignin-Molekül handelt, ist der Anschluß an bisherige Erfahrungen noch besser. Die angedeutete Möglichkeit soll experimentell geprüft werden.

Zusammenfassend sei über die Ergebnisse der vorigen, sowie der vorliegenden Abhandlung Folgendes gesagt: Bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Holz werden Cellulose und Lignin, ohne den gewachsenen Wandverband zu verlassen, in Acetate verwandelt. Ob hierbei irgend ein Baustein des Lignin-Moleküls entfernt wird, ferner, ob hierbei einzelne nicht präformierte Hydroxylgruppen vielleicht erst gebildet werden, ist noch zu untersuchen. Das acetylierte Holz enthält jedenfalls ein Lignin-acetat, welches rund 6 Hydroxylgruppen in einem Molekül von etwa 700 mit Acetylgruppen besetzt hat.

Das acetylierte Holz ist durch seinen Lignin-Anteil zur Umsetzung mit Brom fähig, und zwar wird ein Wasserstoffatom durch Brom substituiert und eine Doppelbindung durch Brom abgesättigt. Von den 3 eintretenden Bromatomen lassen sich 2 leicht und glatt in Form von Bromwasserstoff wieder abspalten; das nach der Abspaltung verbleibende Produkt vermag die doppelte Menge des ausgetretenen Broms wieder aufzunehmen, und gibt weiterhin 3 von den 4 neu eingetretenen Bromatomen wieder ab. Die einfachste Deutung der Bromierungs-Ergebnisse ist die, daß das Lignin im acetylierten Holz eine Doppelbindung in einem Tetrahydro-benzol-Ring enthält, und daß dieser Ring durch eine Art erschöpfender Bromierung in ein Derivat des Brom-benzols übergeführt worden ist.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen weiter geführt; unter anderem werden die Methylierung von Holz mit Diazo-methan, die Einwirkung von salpetriger Säure, sowie von Natriumchlorat und Osmium-tetroxyd auf Holz, ferner der Holz-Aufschluß mit Acetylbromid bearbeitet. Außerdem 2. Brom-lignin wird auch acetyliertes Willstätter-Lignin untersucht.

<sup>2)</sup> vergl. W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, S. 178 [1926], Berlin, Springer.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Bereitung und Analyse des 1. Perbrom-acetylholzes.

Das nach den Angaben der vorigen Mitteilung acetylierte Fichtenholz wird durch eine grobe Mühle gemahlen, durch ein 18er Sieb geschickt und bei 80° und 14 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

Zur Bromierung löst man nach dem Ergebnis zahlreicher Versuche zunächst 0.1 g Jod in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff, schlämmt in dieser Lösung 25 g trocknes Acetylholz auf und fügt sodann eine Lösung von 2.5 g Brom in etwa 150 ccm CCl<sub>4</sub> zu. Das Reaktionsgemisch läßt man unter ständigem Schütteln 15 Min. lang unter Ausschluß von Feuchtigkeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbade sieden. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht erst mit etwa 1 l CCl<sub>4</sub> und dann mit etwa 1.5 l absolutem Benzol aus; die Halogenreaktion ist jetzt nahezu verschwunden. Man befreit vom noch anhaftenden Lösungsmittel möglichst rasch durch Ausbreiten auf Filtrierpapier an (tunlichst reiner) Luft. Die Ausbeute beträgt 27 g rötliches, manchmal etwas graustichiges Produkt von unveränderter Holzstruktur.

Dieses luft-trockene Material muß ehestens zu den Analysen oder zur weiteren präparativen Arbeit verwendet werden. Denn sowohl beim Trocknen bei erhöhter Temperatur, als auch bei längerem Lagern spaltet es leicht Bromwasserstoff und auch Essigsäure ab. Wenn man z. B. etwas Präparat auf nasses blaues Lackmuspapier legt, so beobachtet man alsbald Rötung.

Die im Nachfolgenden mitgeteilten Analysendaten sind jeweils Stichproben aus einem weit größeren Material.

0.3273 g Sbst.: 0.0453 g AgBr (Carius). — 0.9373 g Sbst.: 0.1370 g AgBr (Piria-Schiff). — 1.0034 g Sbst.: 0.1708 g Lignin. — 1.1297 g Sbst.: 0.1875 g Lignin (Fuchs). — 0.1666 g Lignin: 0.0450 g AgBr. — 0.1747 g Lignin: 0.0485 g AgBr (Carius). — 0.9384 g Sbst.: 76.23 ccm n<sub>10</sub>-Natronlauge. — 0.9923 g Sbst.: 80.54 ccm n<sub>10</sub>-Natronlauge (Ost-Katayama).

Gef. 5.9, 6.2% Brom, 17.0, 17.0% Lignin, 34.9, 34.9% Acetyl; 11.5, 11.8% Brom im Lignin.

#### 2. Bereitung und Analyse des 1. Brom-acetylholzes.

25 g 1. Perbrom-acetylholz werden mit 250 ccm 5-proz. Natriumacetat-Lösung etwa 3 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Dann wird abgesaugt und bis zum Verschwinden der Bromwasserstoff-Reaktion gewaschen. Das abgespaltene Brom wird im Filtrat titrimetrisch nach Mohr bestimmt. Bei einer größeren Anzahl von Versuchen wurden 1.7—2.4% Brom gefunden.

Das ausgewaschene Material wird in einem Kochkolben neuerlich mit 250 ccm 5-proz. Natriumacetat-Lösung übergossen und 1 Stde. auf 80° erwärmt. Man saugt ab, wäscht aus und verfährt wie vorher. Man findet 2.2—1.7% Brom. Insgesamt werden durch die beiden Behandlungen 3.5 bis 4.2% Brom abgespalten. Die wäßrigen Filtrate sind immer etwas gelblich gefärbt. Die Ausbeute beträgt etwa 23 g.

Die Herstellung des 1. Brom-acetylholzes aus dem 1. Perbrom-acetylholz kann natürlich für präparative Zwecke sehr bequem und ohne Nachteil auch in einer einzigen Operation erfolgen, indem man z. B. ohne vorheriges Schütteln in der Kälte sogleich mit Natriumacetat-Lösung auf 80° erwärmt und etwa 2 Stdn. bei dieser Temperatur erhält.

Das Präparat hat durch Bromierung und wohl auch Bromwasserstoff-Abspaltung einen geringen Verlust seines Acetylgehaltes erlitten, der vor der Weiterarbeit ersetzt werden soll. Dies geschieht am besten nach folgender Vorschrift: 25 g 1. Brom-acetylholz werden in eine Mischung von 250 ccm Benzol, 5 g Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure eingetragen und unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 2 Stdn. auf etwa 80° erwärmt. Dann wird abgesaugt, erst mit Benzol und dann mit Methanol gut ausgewaschen und bei 14 mm und 80° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Die Ausbeute an diesem nach-acetylierten 1. Brom-acetylholz beträgt rund 95% vom Gewichte des verwendeten acetylierten Fichtenholzes.

0.3237 g Sbst.: 0.0164 g AgBr (Carius). — 0.8966 g Sbst.: 0.0379 g AgBr (Piria-Schiff). — 1.0402 g Sbst.: 0.1772 g Lignin. — 1.0060 g Sbst.: 0.1712 g Lignin (Fuchs). — 0.9733 g Sbst.: 85.68 ccm *n*<sub>10</sub>-NaOH. — 1.0473 g Sbst.: 95.28 ccm *n*<sub>10</sub>-NaOH (Ost-Katayama). — 0.3082 g Sbst.: 0.0671 g AgJ (Zeisel).

Gef. 2.15, 1.8 % Brom, 17.0, 17.0 % Lignin, 37.9, 39.1 % Acetyl, 2.9 % Methoxyl.

### 3. Bereitung und Analyse des 2. Perbrom-acetylholzes.

Das nach-acetylierte 1. Brom-acetylholz wird bei 80° und 14 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und neuerlich bromiert, indem 25 g Material, in einer Lösung von 0.1 g Jod in 250 ccm CCl<sub>4</sub> aufgeschlämmt, mit einer Lösung von 3 g Brom in etwa 200 ccm CCl<sub>4</sub> versetzt und unter gutem Schütteln bei Ausschluß von Feuchtigkeit 25 Min. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht werden. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, wie im Falle des 1. Perbrom-acetylholzes ausgewaschen und ebenso auch tunlichst rasch nach scharfem Absaugen durch Ausbreiten auf Filtrierpapier von dem noch anhaftenden Lösungsmittel befreit. Das 2. Perbrom-acetylholz ist merklich leichter zersetzlich als das 1. Ausbeute 27—28 g.

0.3031 g Sbst.: 0.0625 g AgBr (Carius). — 0.5269 g Sbst.: 0.1174 g AgBr (Piria-Schiff). — 1.0132 g Sbst.: 0.1703 g Lignin. — 1.0016 g Sbst.: 0.1678 g Lignin (Fuchs). — 1.0165 g Sbst.: 78.03 ccm *n*<sub>10</sub>-NaOH. — 1.0111 g Sbst.: 77.87 ccm *n*<sub>10</sub>-NaOH (Ost-Katayama). — 0.2679 g Lignin: 0.1139 g AgBr (Piria-Schiff).

Gef. 8.8, 9.3 % Brom, 16.8, 16.8 % Lignin, 33.0, 33.1 % Acetyl, 18.1 % Brom im Lignin.

### 4. Bereitung und Analyse des 2. Brom-acetylholzes.

Durch Behandlung des 2. Perbrom-acetylholzes mit der 10-fachen Menge 5-proz. Natriumacetat-Lösung nach den Angaben von Abschnitt 2 gewinnt man das 2. Brom-acetylholz. Durch die Umsetzung mit der Acetat-Lösung werden im Durchschnitt 5.5% Brom in Form von Bromwasserstoff abgespalten. Um die geringen Mengen abgespaltenen Acetyls zu ersetzen, führt man die Nach-acetylierung nach der in Abschnitt 2 gegebenen Vorschrift durch. Ausbeute rund 95% vom Gewichte des 1. Brom-acetylholzes oder mindestens 90% vom Gewichte des ursprünglichen Acetylholzes.

0.3088 g Sbst.: 0.0243 g AgBr (Carius). — 0.8950 g Sbst.: 0.0799 g AgBr (Piria-Schiff). — 1.0078 g Sbst.: 0.1850 g Lignin. — 0.9805 g Sbst.: 0.1776 g Lignin (Fuchs). — 0.9915 g Sbst.: 86.19 ccm *n*<sub>10</sub>-NaOH. — 1.0016 g Sbst.: 89.57 ccm *n*<sub>10</sub>-NaOH (Ost-Katayama). — 0.3074 g Sbst.: 0.0603 g AgJ (Zeisel). — 0.3242 g Lignin: 0.1358 g AgBr. — 0.3103 g Lignin: 0.1303 g AgBr (Carius).

Gef. 3.4, 3.8 % Brom, 18.3, 18.1 % Lignin, 37.4, 38.5 % Acetyl, 2.6 % Methoxyl, 17.7, 17.9 % Brom im Lignin.

Es sei noch erwähnt, daß die Holzstruktur durch alle 4 Reaktionsstufen hindurch praktisch unverändert bleibt. Die Perbrom-Präparate sind deutlich rötlich, manchmal mit etwas grauem Stich, gefärbt. Die Bromhölzer sind heller als die Perbromhölzer, aber gleichfalls deutlich rotstichig.

#### 5. Versuche mit dem 2. Brom-acetylholz.

2 g 2. Brom-acetylholz werden mit 20 ccm Alkohol gut durchfeuchtet und sodann mit 20 ccm  $n/2$ -KOH versetzt. Man rührt gut durch und läßt 24 Stdn. stehen. Sodann wird abgesaugt und gut ausgewaschen. Das verseifte Präparat gibt mit konz. Salzsäure, mit Anilin-Acetat, sowie mit Carbazol und Salzsäure keine Lignin-Reaktionen; mit Phloroglucin-Salzsäure ist eine Färbung — stumpfes Rotbraun — zu beobachten.

4 g 2. Brom-acetylholz werden mit 60 ccm Methanol, das 0.75% HCl enthält, nach den Angaben von Irvine und Hirst<sup>3)</sup> etwa 70 Stdn. in der Bombe auf 125° erhitzt. Bis auf knapp 0.2 g ist nach dieser Zeit alles in Lösung gegangen. Aus der klar filtrierte, gelblichen Lösung wird durch Wasser eine schokoladenbraune Substanz von 0.8 g Gewicht ausgefällt.

4 g 2. Brom-acetylholz werden mit 30 ccm Chloroform 24 Stdn. in der Bombe auf 100° erhitzt. Es resultiert eine recht viscose, braune Lösung, in der nur wenige ungelöste Teilchen suspendiert sind. Acetylholz bleibt bei gleicher Behandlung fast völlig ungelöst.

5 g scharf getrocknetes 2. Brom-acetylholz werden in 50 ccm  $CCl_4$ , der etwas Jod enthält, suspendiert und mit einer Lösung von 0.5 g Brom in etwa 35 ccm  $CCl_4$  versetzt. Man kocht in der mehrfach beschriebenen Weise 20 Min. und arbeitet wie in den anderen Fällen auf. Die Ausbeute wird 1 Stde. mit der 10-fachen Menge 5-proz. Natriumacetat-Lösung auf 80° erwärmt; im Filtrat findet man nur Spuren Brom; der Bromgehalt des Rückstandes ist unverändert gegenüber dem Ausgangsmaterial.

### 343. Hans Meyer und Roderich Graf: Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Pyridin-monocarbonsäuren.

(Eingegangen am 11. August 1928.)

Im Jahre 1901 hat der eine von uns<sup>1)</sup> gefunden, daß Substanzen von Säurechlorid-Charakter durch Einwirkenlassen von Thionylchlorid auf die Pyridin-carbonsäuren erhalten werden können. Da diese Substanzen bei der Chlor-Bestimmung die erwarteten Zahlenwerte liefern, mit Alkohol die Ester, mit Ammoniak die Säure-amide geben, wurden sie als Pyridin-carbonsäurechloride angesprochen und nur vermutet, daß sie wegen ihres abnorm hohen Schmelzpunktes Polymere darstellen. Auch von anderer Seite<sup>2)</sup> wurden diese Substanzen als Pyridin-carbonsäurechloride aufgefaßt und zu verschiedenen Umsetzungen benutzt. Im Jahre 1926 konnten E. Späth und H. Spitzer<sup>3)</sup> das normale Chlorid der Picolinsäure

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **121**, 1589 [1922].

<sup>1)</sup> H. Meyer, Monatsh. Chem. **22**, 109 [1901].

<sup>2)</sup> Wolfenstein und Hartwich, B. **48**, 2043 [1915]; Rojahn und Schulten, Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **264**, 352 [1926]. <sup>3)</sup> B. **59**, 1477 [1926].