

323. Roland Scholl und Oskar Böttger: Anthrachinhydrone und Anthrachinhydrone-carbonsäuren.

[Aus d. Institut f. Organische Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 25. Juni 1930.)

I. Anthrachinhydrone.

Im Jahre 1877 hat Ad. Claus¹⁾ mitgeteilt, daß beim Übergießen von Anthrachinone und Natrium-amalgam mit absolutem Alkohol an der Berührungsstelle von Amalgam und Alkohol eine dunkelgrüne Zone auftrete, die beim leichten Schütteln die ganze Flüssigkeit prachtvoll grün färbt, aber beim Durchschütteln mit Luft unter Ausscheidung von Anthrachinone wieder verschwinde, daß aber, wenn der Alkohol auch nur eine Spur Wasser enthalte, an Stelle der grünen Lösung die luftempfindliche rote Lösung des Anthrahydrochinone-Natriums entstehe. Über die Natur der grünen Verbindung ist auch weiterhin keine Mitteilung erfolgt.

Diese von Claus sowohl zum Nachweis von Spuren von Anthrachinone als auch von Spuren von Wasser in Alkohol empfohlene Reaktion ist in den Lehr- und Handbüchern heute noch zu finden. Sie kann aber niemals mit eindeutigem Erfolge angewendet worden sein, weil die beobachteten Lösungsfarben durchaus nicht in der von Claus beschriebenen Weise mit dem Wassergehalt des Alkohols zusammenhängen, vielmehr, wie wir festgestellt haben, das Auftreten der grünen Lösung einer Zwischenphase der Reduktion zum roten Anthrahydrochinone-Natrium entspricht. Demgemäß haben wir auch aus der grünen Lösung ein dunkelgrünes krystallinisches Chinhydrone-salz erhalten können, das Anthrachinone und Anthrahydrochinone-Natrium enthält.

Die genaue Beobachtung ergibt folgendes Bild: Bringt man amorphes Anthrachinone mit Natrium-amalgam und Alkohol zusammen, so bildet sich in allen Fällen, unbeschadet eines mäßigen Wassergehalts im Alkohol, eine grüne, von der Oberfläche her durch Luftoxydation sich immer wieder entfärbende Lösung, indem die in unmittelbarer Nähe des Amalgams stets rote Flüssigkeit in Form von rotbraunen Schlieren aufsteigt und sich mit grüner Farbe in der Flüssigkeit verteilt. Arbeitet man hingegen in Wasserstoff-Atmosphäre, so geht stets das zuerst entstehende Grün bei ruhigem Stehenlassen nach Minuten, beim Durchschütteln sehr rasch, über olivfarbene Zwischentöne unter Weiterreduktion in das Rot der Anthrachinone-Küpe über. Durch Zutritt von Luftsauerstoff oder Zugabe anderer Oxydationsmittel (z. B. Amylnitrit) zu dieser roten alkoholisch-alkalischen Anthrahydrochinone-Lösung nach ihrem Abfiltrieren vom überschüssigen Amalgam in Wasserstoff-Atmosphäre läßt sich Farbänderung im entgegengesetzten Sinne bewirken. Andererseits kann man die auf diese Weise vom überschüssigen Amalgam befreite rote Küpe auch durch Zugabe einer Aufschwemmung von amorphem Anthrachinone in Alkohol (ebenfalls natürlich unter Ausschluß von Luft) in die grüne Lösung zurückverwandeln — Bildung des Chinhydrone-salzes —, deren Farbe einen mehr braunen oder grünen Ton annimmt, je nachdem man mehr Küpenlösung oder mehr Anthrachinone zufügt.

Die Zugabe von mäßigen Mengen luftfreien Wassers (bis zum gleichen Volumen bei geeigneter Konzentration der Lösung) zu der vom Amalgam befreiten grünen alkoholischen Lösung unter Wasserstoff bewirkt keine

¹⁾ B. 10, 927 [1877].

oder kaum eine Änderung der Lösungsfarbe; erhöht man die Wassermenge auf etwa das Doppelte, so wird die Lösung braunrot, während sich gleichzeitig ein ungefärbter Niederschlag bildet — Dissoziation des grünen Chinhydrone-salzes in rotes Anthrahydrochinon-Natrium und Anthrachinon. Diese wasser-haltige braunrote Lösung ist durch Luft unter Anthrachinon-Abscheidung völlig entfärbbar, und zwar nunmehr wie alle wäßrigen Anthrachinon-Küpen ohne grüne Zwischenfarben, weil eben bei genügend großer Wasserkonzentration das grüne Chinhydrone nicht mehr existenzfähig ist²⁾.

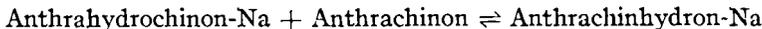
Übrigens ist das Zustandekommen eines grünen Chinhydrone-salzes nicht etwa an die Anwesenheit von Alkohol gebunden. Wenn man freilich Anthrachinon in üblicher Weise mit verdünnter Lauge und Hydrosulfit verküpt, so bildet sich unmittelbar die rote Küpe. Wird diese mit Luft geschüttelt, so bleibt die rote Farbe der Lösung bis zur vollkommenen Entfärbung und Rückoxydation allen Anthrahydrochinon-Natriums zu Anthrachinon bestehen. Eine Zwischenfarbe tritt nicht auf, weil das im Dissoziationsgleichgewicht in Wasser auftretende Anthrahydrochinon-Natrium leicht, das Anthrachinon dagegen praktisch unlöslich ist. Wenn man aber amorphes Anthrachinon mit Natrium-amalgam und einem Tropfen Wasser oder mit Natriumhydrosulfit und ganz konzentrierter Kalilauge verreibt, so bildet sich eine grüne Masse (Chinhydrone), die, erst mit mehr Wasser versetzt, unter Ausscheidung von Anthrachinon mit roter Farbe (Anthrahydrochinon-Natrium) in Lösung geht (Dissoziation).

Auch wenn man die mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge im Überschuß versetzte rote alkalische Hydrosulfit-Küpe des Anthrachinons stark einkocht und dann die Flamme entfernt, scheidet sich mit der Kondensation des Wasserdampfes und dem Eindringen der Luft in das Reagensglas vom oberen Rande beginnend das grüne Chinhydrone-salz aus, weil Natriumhydrosulfit in konz. Natronlauge, auch heißer, unlöslich bzw. schwer löslich und deshalb seine Schutzwirkung auf Anthrahydrochinon-Natrium gegen Sauerstoff stark abgeschwächt ist. Bei Wasserzusatz dissoziiert auch hier das grüne Salz sofort. Es scheidet sich Anthrachinon aus und bildet sich wieder die rote Lösung von Anthrahydrochinon-Natrium. Warum das grüne Chinhydrone-salz unter vorerwähnten Bedingungen (in ganz konz. Natron- oder Kalilauge) auch bei Abwesenheit von Alkohol beständig ist? Weil es in ganz konzentrierter Lauge nur in Spuren, Anthrachinon aber in Alkalilauge eben auch in Spuren löslich ist, so zwar, daß letzteres sich aus dem Dissoziationsgleichgewicht in der flüssigen Phase nicht ausscheiden kann.

Wir bereiteten das mit Wasser sofort dissozzierende und außerordentlich luft-empfindliche grüne Chinhydrone-salz nicht ohne Schwierigkeiten, indem wir Anthrachinon mit 2¹/₂-proz. Natrium-amalgam in wenig 99-proz. Alkohol bei Zimmer-Temperatur verküpten, von Amalgam und Quecksilber und von unverändertem Anthrachinon trennten, das rote Küpenfiltrat (Anthrahydro-

²⁾ Nach einer Privatmitteilung des Hrn. Houben entsteht die grüne Lösung auch bei mehrstündigem Belichten einer kaltkonzentrierten alkoholischen, mit etwas Natronlauge versetzten Anthrachinon-Lösung an der Quecksilber-Quarzlampe.

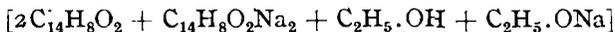
chinon-Natrium) mit so wenig Amylnitrit oxydierten, daß in dem entstehenden Dissoziationsgleichgewichte



die Konzentration des schwer löslichen Anthrachinons durch Einhalten eines großen Überschusses des (leicht löslichen) Anthrahydrochinon-Natriums verschwindend klein blieb, sich also nur das schwer lösliche Chinhydrone-Salz ausschied, dieses auf ein Filter brachten, auf dem es mit Petroläther gewaschen und durch heißen Wasserstoff getrocknet werden konnte. Alle Handhabungen mußten in einer zusammenhängenden, mit Wasserstoff gefüllten Apparatur vorgenommen werden (Skizze im Versuchsteile).

Die Zusammensetzung des grünen Salzes wurde folgendermaßen ermittelt. 1. Das Salz dissoziiert wie erwähnt, mit Wasser oder verdünnter Lauge sofort in sich ausscheidendes Anthrachinon und in gelöst bleibendes Anthrahydrochinon-Natrium. Durch Arbeiten in einer mit Wasserstoff gefüllten Apparatur kann das Anthrachinon auf dem Filter gesammelt und gewaschen werden: Bestimmung des Anthrachinons. 2. Durch Ausföhrung von Vers. 1 im offenen Gefäß, Einleiten von Luft oder Zugabe von etwas Hypochlorit wird auch das Anthrahydrochinon-Natrium in Anthrachinon verwandelt: Bestimmung des Gesamt-Anthrachinons. 3. Titration des nach Vers. 1 in roter Lösung bleibenden Anthrahydrochinon-Natriums mit eingestelltem Ferricyankalium auf Farblosigkeit: Bestimmung des Anthrahydrochinons bzw. des Mindestmolekulargewichts aus den verbrauchten 2 g-Äquivalenten Sauerstoff. 4. Bestimmung des Natriums.

Aus diesen Bestimmungen, die mit Substanzproben von verschiedenen Darstellungsversuchen ausgeführt wurden, ergab sich, daß an der Bildung des Chinhydrone-Salzes auch Alkohol und Natriumäthylat beteiligt sind, daß es in seiner Zusammensetzung dem Verhältnisse



entspricht, das, abgesehen von der alkoholischen Komponente, auch in anderen Chinhydrone beobachtet worden ist³⁾. Auf die organische Elementaranalyse wurde verzichtet, da sie keine näheren Anhaltspunkte über die Zusammensetzung des Salzes hätte geben können.

Versuche, das natrium-freie Anthrachinhydrone darzustellen, dürften nach den Beobachtungen von K. H. Meyer⁴⁾ am Anthrahydrochinon aussichtslos sein. Das ist bemerkenswert, weil das freie Phenanthrenchinhydrone bekannt und anscheinend recht beständig ist⁵⁾.

Von Chinhydrone mit nur der Anthracen-Reihe angehörenden Komponenten ist unseres Wissens mit Sicherheit nur das blauschwarze Chinhydrone aus 1 Mol. Indochinonanthren und 1 Mol. Hexahydro-indochinonanthren bekannt⁶⁾. Ob die im übrigen häufig beobachteten tieffarbigen Zwischenstufen beim Verköpfen von mehr oder weniger komplizierten Anthrachinon-Derivaten auf die Entstehung innerer oder wohl eher dimerer Doppel-Chinhydrone zurückzuführen sind, bleibe dahingestellt. Ein inneres (?) Chinhydrone glauben Eckert und Hampel⁷⁾ als Zwischenprodukt bei der Über-

³⁾ Kremann, Monatsh. Chem. **43**, 269 [1922]. ⁴⁾ A. **379**, 60 [1911].

⁵⁾ Liebermann, Jacobson, A. **211**, 79 Anm. [1882]; Klinger, B. **19**, 1870 [1886].

⁶⁾ R. Scholl u. H. K. Meyer, B. **61**, 2554 [1928].

⁷⁾ B. **69**, 1694, 1599 [1927].

führung von 1.2-Anthrachinon in 1.1'-Dianthryl-3.4.3'.4'-dichinon in Händen gehabt zu haben.

Ein Chinhydrone mit nur anthrahydrochinoider Komponente ist unseres Wissens nur in der dunkelblaugrünen Schmelze des Gemisches von Anthrahydrochinon-dimethyläther mit Chloranil beobachtet⁸⁾, „Chinhydrone“ mit nur anthrachinoider Komponente sind in den farbigen Schmelzen von Gemischen von Anthrachinon selbst, von nitrierten und chlorierten Anthrachinonen mit verschiedenen aromatischen Verbindungen beobachtet bzw. isoliert worden⁹⁾.

Unserem Anthrachinhydrone-Natrium verwandt sind die von St. Goldschmidt und Christmann¹⁰⁾ untersuchten, zum Teil von anderer Seite früher schon beobachteten tieffarbigen Chinhydrone-Salze, insbesondere das grüne Phenanthrenchinhydrone-Natrium, das sich freilich von unserem Salz durch erheblich größere Beständigkeit, also auch weniger umständliche Darstellungsweise unterscheidet; kann es doch sogar mit Wasser ausgewaschen werden, während unser Salz mit Wasser augenblicklich dissoziiert.

2. Anthrachinhydrone-carbonsäuren.

Vor etwa Jahresfrist haben wir mit Sigfrid Hass¹¹⁾ berichtet, daß die violette Farbe der aus kalt bereiteten roten alkalischen Hydrosulfit-Küpen von Anthrachinon-carbonsäuren fällbaren Küpensäuren nicht durch radikalische oder chinhydrone-artige Beimengungen bedingt, sondern den reinen Anthrahydrochinone-carbonsäuren eigen ist. Trotzdem sind Anzeichen vorhanden, daß die Reduktion der Anthrachinone-carbonsäuren durch alkalisches Hydrosulfit oder Natrium-amalgam in Alkohol (bei Luftausschluß) zu Anthrahydrochinone-carbonsäuren, und deren Rückverwandlung durch Luftsauerstoff in Anthrachinone-carbonsäuren nicht unmittelbar, sondern über eine Zwischenstufe erfolgt. Die roten ätzalkalischen Hydrosulfit-Küpen entstehen aus den fast farblosen alkalischen Lösungen der Anthrachinone-carbonsäuren und entfärben sich wieder mit Luft über ein eigenartiges Olivgrün¹²⁾. Die alkoholischen Lösungen werden mit Natrium-amalgam an der Luft wie Anthrachinon selbst nicht über die grüne Stufe hinaus reduziert. Anthrachinon-, 2-Methylantrachinon-, 2- ω -Dichlormethyl-antrachinon-1-carbonsäure¹³⁾ und 4-Cyan-antrachinon-1-carbonsäure¹³⁾, Anthrachinon-1.2-, 1.4-, 1.5-dicarbonsäure und andere lassen die Erscheinung deutlich erkennen. Man kann die olivgrünen Lösungen auch erhalten, wenn man die fast farblosen alkalischen Lösungen der Anthrachinone-carbonsäuren und die roten alkalischen Lösungen der Anthrahydrochinone-carbonsäuren zusammen gießt.

Auch in diesen olivgrünen Lösungen liegen also offenbar Chinhydrone vor, sie enthalten anthrachinhydrone-carbonsäure Salze. Die olivgrüne Farbe ist nur in ätzalkalischer Lösung zu beobachten, die entsprechenden soda-alkalischen und ammoniakalischen Lösungen sind rot. Aus all diesen Lösungen fällt Salzsäure die freien Anthrachinhydrone-carbonsäuren bei starker Verdünnung als z. T. krystalline tieffarbige,

⁸⁾ K. H. Meyer, A. **379**, 72 [1911].

⁹⁾ Pfeiffer, Organ. Mol.-Verbindungen, 2. Aufl. [1927], 283; Fritzsche, Jahresber. Chem. **1867**, 603; Hertel, Kurth, B. **61**, 1650 [1928].

¹⁰⁾ B. **57**, 711 [1924].

¹¹⁾ B. **62**, 616 [1929].

¹²⁾ s. R. Scholl, Hass, H. K. Meyer, B. **62**, 108, 115, 624, 625 [1929].

¹³⁾ Diese Säuren werden später beschrieben werden.

Hähne, dann auch seine einzelnen Zu- und Ableitungsrohre mit Wasserstoff. Nach Schließen von a und Öffnen von b drückt man durch abwechselndes Schließen und Wiederöffnen von c die nunmehr rote Lösung durch das in der Tulpe T befindliche Faltenfilter nach R, schließt darauf d und öffnet dafür nach entsprechendem Umstellen des Dreiwegehahns D_1 den Hahn e¹⁶⁾. Nun läßt man unter Umschütteln 0.6 ccm Amylnitrit in etwa 20 ccm Alkohol durch den unten zu einer Spitze ausgezogenen Trichter C zu tropfen. Während sich das Chinhydrone-salz ausscheidet, verdrängt man die letzten Reste Luft vollends aus allen übrigen Teilen der Apparatur. Ro ist dabei ein mit einem Tropftrichter Tr versehenes Glasrohr, das ein Zuleitungsrohr von a aus besitzt und, an seinem unteren Ende bei F mit einem starken Gummischlauch angeschlossen, eine kleine Nutsche mit Siebplatte und gewöhnlichem Filterblatt trägt. Ro ist von einem Heizmantel umgeben, der von X aus durch den Dampf siedenden Xylols erhitzt werden kann. Hg ist ein mit Quecksilber in einer Höhe von 6—7 cm gefülltes Rohr, das mit Dreiweghahn D_2 zur Regelung des Druckes beim Abfiltrieren, Waschen und Trocknen der Krystalle dient. Hg wird, nachdem es mit seinen zugehörigen Wasserstoff-Leitungen mit Wasserstoff gefüllt ist, zunächst durch entsprechendes Stellen des Dreiweghahnes D_2 und Schließen von g gegen die übrige Apparatur wieder abgeschlossen. Nachdem auch Saugflasche S mit Wasserstoff gefüllt ist, schließt man H, öffnet g und f und zieht das Gasentbindungsrohr aus S bis unterhalb des Stopfens heraus. Man entfernt nun mit dem aus Messingdraht bestehenden Kratzer K, der innerhalb des weiten verschlossenen Gummischlauchs G beweglich angebracht ist, die an den Wänden von R abgeschiedene Krystallmasse, setzt den Druckregler Hg durch Stellen von D_2 mit der Wasserstoff-Zuleitung H_2 in Verbindung und drückt durch Öffnen von a und Schließen von b die Flüssigkeit auf das Filter F hinüber. Die Mutterlauge läuft nach S ab. Jeder dabei entstehende unzulässige Überdruck überwindet die Quecksilbersäule Hg, entweicht also durch g nach S und dann durch f. Nach beendetem Filtrieren schließt man k und e, öffnet h und wäscht durch Zufließenlassen aus Tr 4—5-mal mit Petroläther nach (Alkohol oder andere Lösungsmittel würden dissoziierend wirken), wobei man jedesmal vor dem Öffnen des Tropftrichterhahnes durch Umstellen von D_2 die Apparatur vom Wasserstoff-Überdruck durch g nach S hin entlasten muß. Dann schließt man m, öffnet i zum Chlorcalciumrohr J, erhitzt das Xylol in X zum Sieden und trocknet die Krystalle 2—3 Stdn. durch den durch Ro streichenden erwärmten Gasstrom.

Man erhält das Chinhydrone-salz in Form dunkelgrüner, gedrungener, an beiden Enden zweiseitig abgeschrägter Krystalltafeln¹⁷⁾, nach vorstehender Arbeitsweise rund 1 g aus 10 g Anthrachinon, eine zur Fernhaltung der Beimengung von freiem Anthrachinon gebotene Beschränkung. Auf Kosten der Reinheit des Salzes würde die Ausbeute vervielfacht werden können.

Das Chinhydrone-salz ist trocken einige Stunden gegen Luft hinreichend beständig, am nächsten Tage aber meist fast vollständig entfärbt. Mit Wasser oder verdünnter Lauge bei Ausschluß von Luft zusammengebracht, zerfällt es augenblicklich in seine Komponenten; unter Ausscheidung von Anthrachinon entsteht die rote luft-empfindliche Lösung des Anthrahydrochinon-Natriums.

Bestimmung des Gesamt-Anthrachinons, d. h. einschließlich der der Anthrahydrochinon-Komponente entsprechenden Menge: Die Substanz wurde mit Wasser oder verd. Natronlauge versetzt, mit Luft oder Hypochlorit bis zur Entfärbung oxydiert und das Anthrachinon abfiltriert, gewaschen und gewogen.

¹⁶⁾ Die Zuleitung e nach R kann auch wegbleiben; sie wurde nur eingerichtet, um nach beendetem Filtrieren die Teile E und T ausschalten zu können.

¹⁷⁾ Der Krystallmasse haftet ein schwacher Alkoholgeruch an; nochmaliges Erwärmen im Vakuum auf 80—90° führt aber zu keinem nennenswerten Gewichtsverlust.

Angewandt g Sbst. ¹⁸⁾	0.4567	0.607	0.1739	0.1753	0.2199
Gef. g Anthrachinon	0.3695	0.493	0.1404	0.1410	0.1776
Ber. für $[2C_{14}H_8O_2, C_{14}H_8O_2Na_2,$ $C_2H_5.ONa, C_2H_5.OH]$	0.3635	0.483	0.1384	0.1395	0.1750

Bestimmung des Anthrachinons ausschließlich der dem Anthrahydrochinon entsprechenden Menge: Zersetzen des Chinhydronsalzes durch luft-freie Natronlauge unter Wasserstoff, Sammeln des ausgeschiedenen Anthrachinons und Auswaschen desselben unter Wasserstoff.

0.518 g Sbst. gaben 0.304 g Anthrachinon statt ber. für $[2C_{14}H_8O_2, C_{14}H_8O_2Na_2,$
 $C_2H_5.ONa, C_2H_5.OH]$: 0.275 g.

Titration mit Ferricyankalium: Die Substanz wurde in einen Erlenmeyer-Kolben eingewogen, der einen 4-fach durchbohrten Gummistopfen mit Gas-Zu- und -ableitungsrohr, Bürette und Tropftrichter trug, die Luft durch reinen Wasserstoff verdrängt, danach ungefähr 35 ccm luft-freie, etwa 5-proz. Natronlauge zufließen gelassen, wodurch das Chinhydronsalz in Anthrachinon und eine rote alkalische Anthrahydrochinon-Lösung zerlegt wird, und mit n_{25} -Ferricyankalium-Lösung auf Farblosigkeit titriert (Hypochlorit gibt nicht gut übereinstimmende Werte).

0.3407, 0.3147, 0.3089 g Sbst.¹⁸⁾ verbrauchten 21.02, 19.45, 19.02 ccm n_{25} -Ferricyankalium-Lösung; d. s. auf 1 Mol. (= 784) 1.93, 1.94, 1.93 Äquivalente Sauerstoff statt ber. 2 Äquiv. Oder: 2 g-Äquiv. Sauerstoff werden verbraucht von 810, 809, 812 g Sbst. statt berechnet 784 g (= 1 Mol.) Sbst.

Natrium-Bestimmung: Das Chinhydronsalz wurde mit möglichst wenig Wasser zersetzt, das Anthrahydrochinon-Natrium durch Lufteinblasen als Anthrachinon gefällt, vom Anthrachinon durch ein kleines Fiiter abfiltriert, gründlich nachgewaschen und das Filtrat mit n_{10} -H₂SO₄ titriert.

0.1235, 0.1280, 0.1677, 0.3272, 0.1935, 0.2188 g Sbst.¹⁸⁾ verbrauchten 4.71, 4.87, 6.50, 12.70, 7.40, 8.54 ccm n_{10} -H₂SO₄. Diese entsprechen 8.77, 8.75, 8.91, 8.93, 8.80, 8.98 % Natrium statt ber. 8.80 % Natrium.

324. Roland Scholl und Herbert Lamprecht: Über Anthrachinon-azin und Anthrachinon-azhydrin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 25. Juni 1930.)

Scholl und Berblinger¹⁾ haben seinerzeit aus Indanthren in konz. Schwefelsäure mit CrO₃ zwei Produkte erhalten, deren eines (grünlichgelb) als Anthrachinon-azin erkannt, deren anderes (grün) für eine zwischen diesem und Indanthren liegende Oxydationszwischenstufe gehalten und als Anthrachinon-azhydrin bezeichnet worden ist. Die Ähnlichkeit der beiden Oxydationsprodukte und der Weg, auf dem man geglaubt hatte, einen Beweis für die Azhydrin-Natur des grünen Produktes erbracht zu haben, hatten indessen Zweifel erweckt, ob das Anthrachinon-azhydrin eine einheitliche Verbindung oder nicht vielmehr ein Gemisch von Anthrachinon-azin mit wechselnden Mengen unverändertem Indanthren sei. Wir haben daher (schon vor dem Kriege) einige diesbezügliche Versuche ausgeführt, über die wir im Anschluß an vorstehende Mitteilung über Anthrachinhydrone berichten, weil Chinhydrone und Azhydrin verwandte Typen sind.

¹⁸⁾ Die Substanzen entstammten verschiedenen Darstellungsversuchen.

¹⁾ B. 36, 3431 [1903]; vergl. auch B. 40, 321 [1907].