

177. Roland Scholl: Über freie organische Radikale, 8. Mitteil.¹⁾: Radikale mit einwertigem Sauerstoff in einheitlicher krystallisierter Form. (Mit Versuchen von Sigfrid Hass und Horst v. Hoessle).

[Aus d. Institute für Organ. Chem. an d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 28. Februar 1931.)

Im Jahre 1913 haben Pummerer und Frankfurter²⁾ über ein als Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd bezeichnetes, erst vorzugsweise als Chinol-äther, neuerdings als Peroxyd aufgefaßtes, dimeres Dehydrierungsprodukt des Oxy-binaphthylenoxyds berichtet, das in Lösung in radikalische, tief farbige Monomere zerfällt, an denen sie sowohl die Eigenschaften eines Carbyls³⁾ als auch eines Oxylys (mit einwertigem Sauerstoff) feststellen konnten. Sie sind damit der von Gilbert Newton Lewis⁴⁾ bei Betrachtungen über Molekeln mit ungerader Zahl von Valenz-Elektronen gemachten Voraussage der Existenzmöglichkeit von Radikalen mit einwertigem Sauerstoff zuvorgekommen. 1922 hat St. Goldschmidt⁵⁾ begonnen, sich mit seinen Mitarbeitern mit Versuchen zur Darstellung von Oxylen zu beschäftigen und durch Dehydrierung, insbesondere von Phenanthrenhydrochinon-monoalkyläthern und Chlor-phenanthrol, Peroxyde erhalten, die sich in Lösung mit den monomeren Oxylen ins Gleichgewicht setzen, und hat uns durch diese Arbeiten ein gutes Bild von den Eigenschaften dieser Radikale vermittelt. Von 1925 ab hat sich — allerdings mit negativem Erfolge — auch Wieland⁶⁾ im Rahmen seiner Radikal-Arbeiten mit Versuchen zur Darstellung bzw. zum Nachweise von Oxylen (Acyl-oxylen) befaßt, nachdem er schon 1911 die Hypothese von der Bildung des Triphenyl-carbinol-Oxylys, $(C_6H_5)_3C.O-$, als Zwischenproduktes bei der thermischen Zersetzung des Triphenylmethyl-peroxyds aufgestellt hatte⁷⁾.

Beschränkt man sich auf die Mitteilungen dieser Autoren, so hat es den Anschein, als ob das Problem der freien organischen Radikale mit einwertigem Sauerstoff sich zur Zeit in einem Entwicklungszustande befinde wie das der freien organischen Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff vor der Entdeckung des ersten, nur in monomerer Form existierenden und in reinem Zustande isolierten Triarylmethyls, nämlich des Tri-biphenylmethyls, durch Schlenk, Weickel und Herzenstein⁸⁾ im Jahre 1910. Dieser Anschein entspricht aber den Tatsachen nicht. Einheitlich monomere krystallisierbare Oxyle sind vielmehr, obwohl ihrer Natur nach lange nicht richtig gedeutet, schon seit längerer Zeit bekannt. Schaarschmidt⁹⁾ hat 1915 durch Reduktion von 1-Aroyl-anthrachinonen, $C_6H_4(CO)_2C_6H_3(1).CO.Ar$, Verbindungen von dunkelblauer Eigenfarbe, lebhafter Fluorescenz ihrer violetten bis violettroten Lösungen in gewissen organischen Mitteln, von geringer

¹⁾ 7. Mitteil.: B. 61, 968 [1928].

²⁾ 58. Versamml. Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Wien; Ztschr. angew. Chem. 26, 549 [1913]; B. 47, 1472 [1914]. Weiteres bei Pummerer u. Mitarbeitern: B. 52, 1407, 1418 [1919], 59, 2164 [1926], 61, 1102 [1928]; siehe ferner B. 47, 2957 [1914].

³⁾ Als Carbyle wollen wir alle Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff bezeichnen.

⁴⁾ Proceed. National Acad. Sciences 2, 586 [1916].

⁵⁾ B. 55, 3194, 3197 [1922]; A. 438, 202 [1924], 445, 123 [1925]; B. 61, 374, 838, 1864 [1928], 63, 1213 [1930]; A. 478, 1 [1930].

⁶⁾ A. 446, 49 [1925], 480, 157 [1930].

⁷⁾ B. 44, 2550 [1911].

⁸⁾ A. 372, 1 [1910].

⁹⁾ B. 48, 834, 973, 1829 [1915], 49, 386 [1916].

Luft-Empfindlichkeit, aber hoher Licht-Empfindlichkeit erhalten, die er für Pinakone hielt. Diese Verbindungen sind 1921 von mir und meinen Mitarbeitern¹⁰⁾ in reiner kristallisierter Form dargestellt und durch Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem und gefrierendem Nitro-benzol, sowie durch Brom- und Permanganat-Titration als einheitliche monomere Radikale erkannt worden. Nach ihren Eigenschaften etwas merkwürdiges Neues, sind sie damals als 1-Aroyl-oxanthronyle der Formel II mit koordinativer Bindung des Hydroxyl-Wasserstoffs an den Aroyl-Sauerstoff und mit zwei sozusagen $3\frac{1}{2}$ -wertigen Kohlenstoffatomen aufgefaßt und somit den Carbylen zugezählt worden. Es ist unnötig, hier auf die damalige Begründung dieser Formel zurückzukommen, es genügt der Hinweis, daß diese Formel nach dem damaligen Stande der Radikal-Chemie den Eigenschaften der neuen Radikale im allgemeinen Rechnung trug. Sie war freilich auch gewissen Einwänden ausgesetzt. Insbesondere konnte sie wegen der großen Luft-Beständigkeit der Radikale gegenüber der Luft-Empfindlichkeit bei gewöhnlicher Temperatur, die allen wohldefinierten Carbylen eigen ist, nicht voll befriedigen.

Verschiedene Beobachtungen an Anthracen-Körpern haben denn auch zu der Erkenntnis geführt, daß die „Oxanthronyle“ keine Carbyle, sondern Anthroxyle (III), also Radikale mit einwertigem Sauerstoff, sind, von nicht ganz einfacher Konstitution. Diese neue Auffassung ist zum ersten Male in kurzen Umrissen in der Komppa-Festschrift der Finnischen Akademie der Wissenschaften¹¹⁾ 1927 veröffentlicht worden und von da in das Houbensche Standard-Werk „Das Anthracen und die Anthrachinone“¹²⁾ übergegangen. Die ausführliche Behandlung des Problems ist bis heute hinausgeschoben worden, weil gewisse Beobachtungen auf dem Anthracen-Gebiete, die zum Teil auf das Vorliegen von Radikalen hindeuteten, zum Teil die außerordentliche Leichtigkeit erkennen ließen, mit der sich der Lacton- bzw. Lactol-Ring und stickstoff-haltige Fünfringe dem Anthracen in *peri*-Stellung angliedern, erst geklärt werden mußten. Diese Beobachtungen betrafen die violetten Formen der Anthrahydrochinon- α -carbonsäuren¹³⁾, die blauen Salze der roten Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone¹⁴⁾, die carboxylierten blauen Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone¹⁵⁾, die Anthranol- α -carbonsäure-lactone¹⁶⁾, die Chinhydrone der Anthracen-Reihe¹⁷⁾, vor allem aber die als Pyrrolino-anthranol-azyle beschriebenen, stickstoff-haltigen Radikale¹⁸⁾. An diese stickstoff-haltigen Radikale soll die Beweisführung angeknüpft werden, daß die „Aroyl-oxanthronyle“ in Wirklichkeit Anthroxyle der Formel III sind. Diese stickstoff-haltigen Radikale (Azyle), die in der tautomerer Form der Oxyl-Formel IV entsprechen, zeigen, abgesehen von ihren amino-phenolischen Eigenschaften, in ihrem chemischen und namentlich optischen Verhalten die größte Ähnlichkeit mit den „Aroyl-oxanthronylen“. Aus ähnlichem Verhalten muß auf ähnliche Ursachen geschlossen werden. Sind die stickstoff-haltigen Radikale Abkömmlinge des

¹⁰⁾ B. 54, 2376 [1921], 56, 918 [1923]; siehe auch 3. und 4. Mitteil. B. 56, 1065, 1633 [1923]. ¹¹⁾ Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A 29, Nr. 13 [1927].

¹²⁾ Leipzig 1929, S. 792.

¹³⁾ B. 62, 616 [1929].

¹⁴⁾ B. 62, 1278, 1424 [1929].

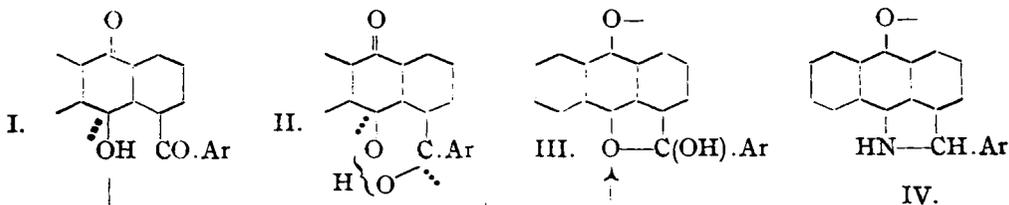
¹⁵⁾ B. 63, 2128, 2432 [1930].

¹⁶⁾ B. 63, 2440 [1930].

¹⁷⁾ B. 63, 2120 [1930].

¹⁸⁾ B. 60, 1236, 1685 [1927], 61, 968 [1928].

meso-Amino-anthranols, in denen der Stickstoff einem in *peri*-Stellung angegliederten Pyrrolin-Ring angehört (IV), so sind die „Aroyl-oxanthronyle“ nach unserer nunmehrigen Auffassung Abkömmlinge des Anthrahydrochinons, dessen einer Sauerstoff einwertig auftritt, dessen anderer einem in *peri*-Stellung angegliederten Hydro-furan-Ring angehört, entsprechend Formel III, und danach zu bezeichnen als *Fur*-Aryl-oxy-1.9(*peri*)-hydro-



furano-anthroxylo-(10). Diese Formel erklärt in vollkommener und viel einfacherer Weise als Formel II die Entstehungsweise und sämtliche Eigenschaften der Radikale.

Entstehungsweise und Anthroxyl-Formel.

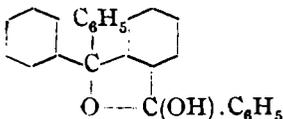
In der 1. Mitteilung¹⁹⁾ ist der Beweis geführt worden, daß bei der Entstehung der Radikale aus den 1-Aroyl-anthrachinonen das von diesen aufgenommene Wasserstoffatom an den Sauerstoff in Stellung 9 tritt unter Bildung des hypothetischen Zwischenproduktes I (a. a. O., Formel VII), und festgestellt worden, daß das Aroyl in α -Stellung an der Reaktion beteiligt sein muß, weil β -aroylierte Anthrachinone keine entsprechenden Verbindungen geben. Hydroxyl in 9 und Carbonyl in 1 schließen nun in saurer oder ammoniakalischer¹⁹⁾ Flüssigkeit den γ -Lactol-Ring, wie das von den γ -Oxy-carbonyl-Verbindungen allgemein bekannt und vor kurzem von uns auch beim Anthrahydrochinon-1.2-dicarbonensäure-anhydrid bewiesen worden ist²⁰⁾, unter Bildung des Anthroxyls der Formel III. Wie leicht sich dieser pentacyclische Ring in *peri*-Stellung angliedert, zeigen die vorhergehenden Hinweise auf die Anthrahydrochinon- und Anthranol- α -carbonensäure-lactone und zahlreiche andere Beobachtungen, über die noch zu berichten sein wird²¹⁾.

Eines der stärksten Argumente für die Anthroxyl-Formel ist die große Luft-Beständigkeit der Radikale. Sie entsprechen in dieser Eigenschaft den bisher nur im Dissoziationsgleichgewichte in Lösung bekannten Radikalen mit einwertigem Sauerstoff. In kristallisiertem Zustande im Dunkeln sind sie fast unbegrenzt luft-beständig.

¹⁹⁾ siehe die Darstellung der Anthroxyle aus den 1-Aroyl-anthrachinonen mit Zinkstaub und Ammoniak, B. 49, 389 [1916].

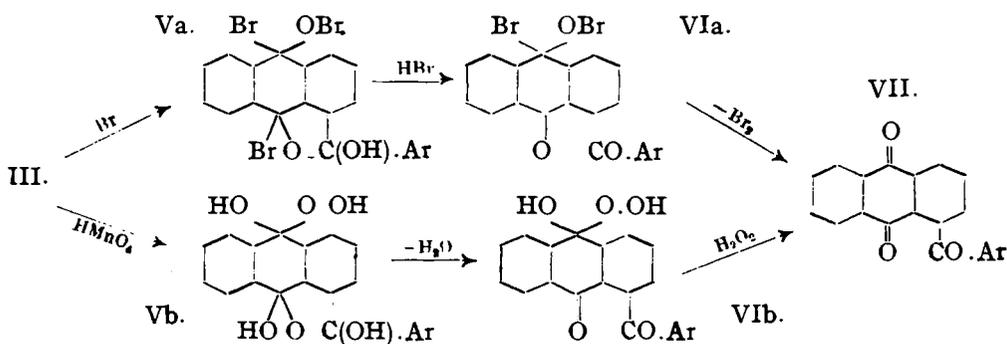
²⁰⁾ B. 63, 2433 [1930].

²¹⁾ Eine nicht der Anthracen-Reihe angehörende, aber ähnlich gebaute und den gleichen Aryl-oxyhydrofuran-Ring wie unsere Radikale enthaltende Verbindung liegt vor in dem α, α', α' -Triphenyl- α' -oxy- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan der nebenstehenden Formel. De Barry Barnett, Cook, Nixon, Journ. chem. Soc. London 1927, 504; Seidel, B. 61, 2268 [1928].



Einwirkung von Brom und Übermangansäure.

Die *Fur*-Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle verbrauchen, mit Brom bzw. Übermangansäure auf Farblosigkeit titriert, 3 Br bzw. 3 OH, wobei im ersten Falle HBr entweicht. Die titrierten Lösungen geben bei der Wasserdampf-Destillation, zweckmäßig nach Zusatz von Jodkalium, 1-Aroyl-anthrachinon²²⁾. Nach der neuen Formel (III) haben die Radikale drei Anziehungspole, einen am Oxy-Sauerstoff, zwei an den *meso*-Kohlenstoffen. Bei der Titration tritt also offenbar von den 3 Br bzw. 3 OH eines an den Oxy-Sauerstoff, die beiden anderen an die *meso*-Kohlenstoff-Atome, wie bei Anthracen, Anthranol, Anthrahydrochinon und anderen Anthracen-Derivaten, unter Bildung der, allerdings nicht faßbaren, Produkte der Formel Va und Vb. Diese Produkte verlieren spontan 1 HBr bzw. 1 H₂O (letzteres nicht nachweisbar), wodurch der Lactol-Ring geöffnet wird unter Bildung des Bromchinol-hypobromits und Oxy-methyl-hydroperoxyds der Formeln VIa und VIb, die bei der Wasserdampf-Destillation Br₂ bzw. H₂O₂ oder bei Mitverwendung von Jodwasserstoff die Umsetzungsprodukte mit diesem verlieren, um in 1-Aroyl-anthrachinone (VII) überzugehen:



Schon in der 2. Mitteilung¹⁰⁾ ist der Versuch beschrieben worden, das — dort nach der alten Auffassung formulierte — Brom-chinol-hypobromit (VIa) durch Eintragen des Chlorphenyl-Radikals (III, Ar = C₆H₄Cl) in flüssiges Brom und Abdunsten des überschüssigen Broms zu isolieren. Die Halogen-Bestimmung des Rohproduktes stimmt in der Tat annähernd auf ein Brom-hypobromit C₂₁H₁₁O₃ClBr₂. Die Wiederholung des Versuches hat die Analysen-Werte von damals bestätigt, zugleich aber erkennen lassen, daß das analysierte Produkt kein oder nur sehr wenig Brom-hypobromit (VIa) enthält, in der Hauptsache vielmehr aus kern-bromierten Produkten, nämlich 1-*p*-Chlorbenzoyl-dibrom-anthrachinon, C₂₁H₉O₃ClBr₂, besteht. Der Befund ist am Phenyl-Radikal (III, Ar = C₆H₅) insofern bestätigt worden, als dieses durch Eintragen in Brom und Eindunsten der Flüssigkeit ein Rohprodukt ergab, aus dem durch Umkrystallisieren aus Tetrachlormethan ein reines, mit alkalischem Hydrosulfit verküpfbares, daher rein aromatisch bromiertes Tribrom-1-benzoyl-anthrachinon, C₂₁H₉O₃Br₃, erhalten werden konnte, in dem eines der drei Bromatome wohl im Benzoylreste gebunden ist.

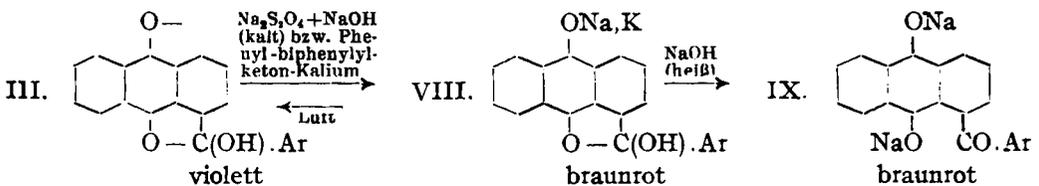
²²⁾ B. 54, 2387 [1921], 56, 924, 932 [1923].

Ob die von St. Goldschmidt²³⁾ beim Chlor-phenanthrol-hypobromit und -hypochlorit angenommene Kernwanderung des *O*-gebundenen Halogens für unseren Fall zutrifft, können wir nicht entscheiden.

Auch unter anderen Bedingungen ist es uns nicht gelungen, das offenbar sehr zersetzliche Brom-chinol-hypobromit VIa zu isolieren. Durch Konzentrieren der mit etwas mehr als den zur Entfärbung nötigen 3 At. Brom versetzten Lösung des Phenyl-Radikales (III, Ar = C₆H₅) in Tetrachlor-methan erhielten wir reines 1-Benzoyl-anthrachinon (VII, Ar = C₆H₅), aus dem *p*-Chlorphenyl-Radikal (III, Ar = C₆H₄Cl) mit Bromwasser in Bestätigung der in der 2. Mitteilung¹⁰⁾ gemachten Angaben unter anderen Reaktionsbedingungen 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon (VII, Ar = C₆H₄.Cl).

Einwirkung von Hydrosulfit, Metall-ketyl und Triphenyl-methyl.

In sehr einfacher Weise wird durch die Anthroxyl-Formel III erklärt, daß die Radikale, an sich, auch wenn amorph, in Natronlauge und Ammoniak unlöslich^{23a)}, mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur braunrote Küpen bilden, aus denen sie an der Luft leicht zurückgebildet werden. Es entstehen Küpen-Salze der Formel VIII mit intaktem Hydrofuran-Ring. Auch die aus diesen Küpen mit verd. Salzsäure gefällten, den Salzen VIII entsprechenden, gelben Küpen-Säuren gehen, wenn in der Flüssigkeit erhitzt, von der Oberfläche aus, also durch Luft-Oxydation, rasch wieder in die Radikale über. In der Hitze geben die Radikale mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge dagegen braunrote Küpen, aus denen mit Luft die 1-Aroyl-anthrachinone (VII) entstehen²⁴⁾. In der Hitze wird also lediglich der in VIII noch vorhandene Lactol-Ring durch die Natronlauge aufgespalten, unter Bildung von 1-Aroyl-anthrahydrochinon-natrium (IX); das Natriumhydrosulfit ist hier unbeteiligt. Aus der heißen alkalischen Hydrosulfit-Küpe des *p*-Chlorphenyl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyls (III, Ar = C₆H₄Cl) erhielten wir in der Tat durch Luft — was bisher nicht streng bewiesen war — reines 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon zurück (Schmp. und Misch-Schmp. 237⁰).



Bezeichnend für Oxyle ist, wie St. Goldschmidt und W. Schmidt²⁵⁾ an den Phenanthroxylen nachgewiesen haben, die Anlagerung von Kalium mit Schlenkschem Metall-ketyl und die Anlagerung von Triphenyl-methyl. Versetzt man die rotviolette benzolische Lösung des Phenyl-oxy-hydro-

²³⁾ A. 438, 207 [1924].

^{23 a)} Durch heiße pyridinische oder alkoholische Lauge werden sie unter Entfärbung zersetzt (siehe 3. Mitteil.¹⁰⁾, S. 1071).

²⁴⁾ siehe besonders B. 56, 1067 [1923].

²⁵⁾ B. 55, 3212, 3214 [1922].

furano-anthroxyls (III, Ar = C₆H₅; 4. Mitteil.¹⁰) vorsichtig mit der blau-stichig-grünen ätherischen Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium unter Wasserstoff, so wird sie rasch gelbrot, beim Schütteln mit Luft wieder rotviolett. Es entsteht also der Erwartung gemäß die autoxydable, der Formel VIII entsprechende Kalium-Verbindung. Auch mit benzolischem Triphenyl-methyl reagiert das Anthroxyl. Seine violette Lösung wird mißfarben, die Reaktion läßt aber nicht zu weiterer Verfolgung ein.

Einwirkung von Sulfomonopersäure, Chromsäure, Chinon.

Auch die in der 2. Mitteilung¹⁰) berichtete Tatsache, daß die Radikale bei der Titration auf Farblosigkeit mit Sulfomonopersäure 1 Äquiv. Sauerstoff bzw. 1 OH²⁶), mit Chromsäure 2 Äquiv. Sauerstoff verbrauchen, findet in der neuen Auffassung eine recht einfache Erklärung. Von den *meso*-Kohlenstoffatomen des Radikals (III) wird das mit dem einwertigen Sauerstoff in Stellung 10 verbundene durch diesen in seiner Valenzkraft so erheblich beansprucht sein, daß dem anderen in Stellung 9 Restaffinität in größerem Betrage zur Verfügung stehen muß. Demgemäß verhalten sich die Radikale gegen Sulfomonopersäure und Chromsäure wie Substitutionsprodukte des Anthracens, die nur an dem einen der *meso*-Kohlenstoffatome einen Anziehungspol betätigen, während infolgedessen das andere durch den einwertigen Sauerstoff durch Carbonyl-Bindung abgesättigt wird. Es ist im Grunde genommen der gleiche Vorgang wie bei der Oxydation von Anthranol²⁷) oder Anthrahydrochinon-monomethyläther²⁸) oder Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactonen²⁹) zu Bianthranyl („Dianthron“) und seinen Derivaten. Auch in diesen Fällen betätigt sich nur ein *meso*-Kohlenstoff dem Oxydationsmittel gegenüber, während der andere hier durch Dimerisation abgesättigt wird. Das primäre Titrationsprodukt mit Sulfomonopersäure ist hiernach als Oxy-lactol der Formel X zu formulieren, das wahrscheinlich sekundär unter Wasser-Abspaltung in 1-Aroyl-anthrachinon (VII) übergeht, das Titrationsprodukt mit Chromsäure als Peroxyd nach Formel XI³⁰). Die Radikale verhalten sich also hier gleichsam wie *peri*-anellierte Derivate der Oxanthronyle mit dreiwertigem Kohlenstoff, ohne daß indessen der Oxanthronyl-Form eine reelle Bedeutung zukommt, was schon aus dem Vergleich mit dem höchst luft-empfindlichen Phenyl-oxanthronyl von Schlenk³¹) zu schließen ist.

Ebenso wie bei diesen Titrationsprodukten liegen die Dinge bei der in der 1. und 2. Mitteilung¹⁰) beschriebenen, dem Hydrochinon-äther aus Triphenyl-methyl und Chinon vergleichbaren, weißen Verbindung des violetten Radikals mit Benzochinon 2 C₁₅H₈O₃Ar + C₆H₄O₂, die bei etwa 100° wieder in die Komponenten zu dissoziieren beginnt. Auch sie verdankt ihre Entstehung dem Umstande, daß das Radikal ein Substitutionsprodukt des Anthracens ist, des Anthracens, dessen Verbindungsfähigkeit

²⁶) siehe B. 56, 926, Fußnote 14 [1923].

²⁷) Kurt H. Meyer, A. 379, 53 [1911].

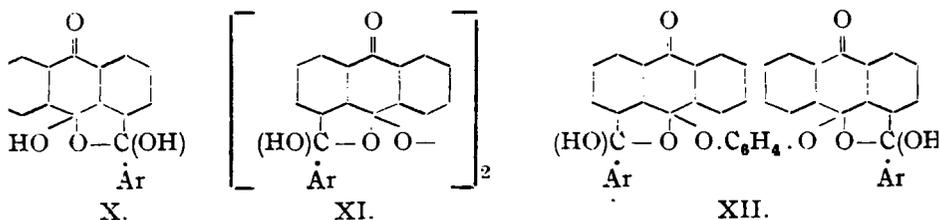
²⁸) ebenda, S. 47, 68ff.

²⁹) Scholl, Renner, B. 62, 1284 [1929].

³⁰) Näheres über den experimentellen Befund: B. 56, 926 [1923].

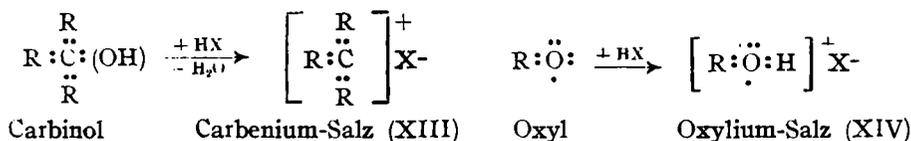
³¹) A. 394, 191 [1912].

mit Benzochinon schon Kremann³²⁾ dargestellt hat. Auch hier betätigt das Radikal nur an dem *meso*-Kohlenstoff in Stellung 9 einen Anziehungspol, bei dessen Absättigung der Oxy-Sauerstoff in Stellung 10 in Carbonyl-Sauerstoff übergeht. Das Benzochinon-Anlagerungsprodukt wird demgemäß als Hydrochinon-äther nach XII zu formulieren sein:



Anthroxylumsalze.

Die violetten Anthroxyle (III) bilden mit starken Säuren grüne Salze. Das schon von Schaarschmidt dargestellte Sulfat des *p*-Chlorphenyl-Radikales haben wir in der 2. Mitteilung¹⁰⁾ als Dimol-Sulfat erkannt, dort ist auch auf die Perchlorate, in der 3. Mitteilung¹⁰⁾ auf die Chloride hingewiesen worden. Diese Radikal-Salze können bei Zugrundelegung der Formel III entweder als durch Wasser-Austritt entstandene Carbenium³³⁾-Salze (XIII) mit koordinativ ungesättigtem Kohlenstoffatom und Elektronen-Sextett oder als Oxylium-Salze (XIV) mit Elektronen-Septett aufgefaßt werden. Die analytische Entscheidung ist wegen des hohen Molekulargewichtes des bisher allein isolierten Dimol-Sulfates nicht möglich. Wir halten die Salze für Oxylium-Salze mit Rücksicht darauf, daß bei den analoge Salze bildenden radikalischen sog. *peri*-Pyrrolino-anthranol-azylen (IV)¹⁸⁾ die Entstehung von Carbenium-Salzen aus chemischen und physikalischen Gründen (Ähnlichkeit der Absorptionskurven der freien Radikale mit denen ihrer Salze³⁴⁾) sehr unwahrscheinlich ist.



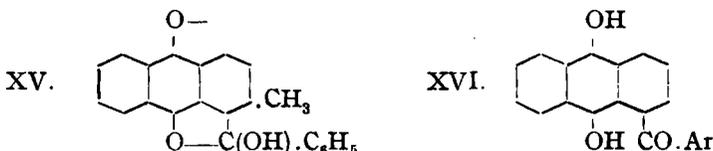
Die bisher bekannten, recht beständigen Substitutionsprodukte des Phenyl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyls enthalten die Substituenten (CH₃, OCH₃, C₆H₅, Cl) ausschließlich im Phenylreste (siehe 4. Mitteilung¹⁰⁾). Es erschien der Mühe wert, auch im Anthrachinon-Kern substituierte Derivate kennen zu lernen und auf ihre Eigenschaften zu untersuchen. Wir haben daher zunächst das 2-Methyl-*Fur*-phenyl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyl

³²⁾ siehe den diesbezüglichen Hinweis B. 63, 2133 [1930].

³³⁾ Nomenklatur von Diltthey u. Dinklage, B. 62, 1836, 2078, 2738 [1929]; Arndt, Lorenz, B. 63, 3124 [1930].

³⁴⁾ B. 60, 1688 [1927].

(XV) nach dem in der 4. Mitteilung¹⁰⁾ zur Bereitung der Radikale benutzten Verfahren durch Einwirkung von heißer konz. Salzsäure auf 2-Methyl-



1-benzoyl-anthrahydrochinon dargestellt. Das Radikal steht hinsichtlich der Beständigkeit hinter den nicht 2-methylierten Radikalen erheblich zurück. Es wird durch siedendes Essigsäure-anhydrid auch im Dunkeln unter Bildung von 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon zersetzt und kann aus diesem sonst so bewährten Mittel nur durch rasches Lösen und Auskrystallisieren in reiner Form erhalten werden, ist auch erheblich lichtempfindlicher als z. B. *p*-Chlorphenyl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyl. Die Krystalle sind violettrot im Gegensatz zu den violettblauen Krystallen aller übrigen entsprechenden, nicht 2-methylierten Radikale. Im übrigen bildet es, wie die letztgenannten, in den verschiedenen Lösungsmitteln Solvate von verschiedener Farbe und Fluoreszenz. Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Pyridin lösen violettrot bis violett mit roter Fluoreszenz, hydroxylhaltige Lösungsmittel, wie Alkohol, Phenol, Eisessig, desgleichen Anilin violettblau bis blau ohne oder mit sehr schwacher Fluoreszenz. In Nitrobenzol mit Brom auf Farblosigkeit titriert, verbraucht es genau 3 Atome Brom.

Die im Phenyl methylierten und methoxylierten Derivate dieses Anthroxyls (XV), nämlich 2-Methyl-*Fur-p*-tolyl-, *m*-xylyl- und -anisyl-oxy-1.9-hydrofurano-anthroxyl-(10) sind so unbeständig, daß es nicht gelungen ist, sie in reiner Form zu erhalten.

Die beste, bisher bekannte, auch für die Darstellung des Oxyls der Formel XV benutzte Methode leidet an dem Übelstande, daß man wegen der großen Flüssigkeits-Mengen kaum mehr als 1 g Aroyl-anthrachinon auf einmal verarbeiten kann. Nach folgendem Verfahren lassen sich 10–30 g auf einmal verarbeiten, ein erheblicher Fortschritt, zumal die Ausbeuten an reinem Radikal gegen 50% d. Th. betragen. Es besteht darin, daß man aus 1-Aroyl-anthrachinon (VII) durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischem Natriumhydrosulfit das 1-Aroyl-anthrahydrochinon (XVI) bzw. das desmotrope Aroyl-oxanthron bereitet und dieses Produkt noch feucht mit konz. Schwefelsäure ohne Kühlung verreibt, wobei sofort das Radikal (III) entsteht. Wir haben das Verfahren bisher am 1-Benzoyl- und 1-*m*-Xyloyl-anthrachinon ausprobiert; es dürfte aber ohne weiteres auf andere Substitutionsprodukte übertragbar sein.

Charakteristik der Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle³⁵⁾.

Die in den Mitteilungen 1–4¹⁰⁾ als Aroyl-oxanthronyle der Formel II beschriebenen Radikale sind also sämtlich, wie das 2-methylierte Radikal XV, Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle der Formel III; sie sind somit die ersten, in Substanz rein isolierten, freien organischen Radikale mit

³⁵⁾ vergl. auch B. 56, 928 [1923].

einwertigem Sauerstoff, in Lösung ausschließlich monomer und haben nicht die geringste Neigung, sich zu dimerisieren. Ihre typischen Eigenschaften sind:

1. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid gereinigt, bilden sie dunkelblauviolette, das Radikal XV violettrote Krystalle und erzeugen je nach dem Solvens blaue, violette oder violettstichig rote Lösungen, zum Teil von lebhafter Fluorescenz. Die Lösungen sind außerordentlich lichtempfindlich und werden im Sonnenlicht oder im Licht einer starken Bogenlampe in kürzester Zeit entfärbt.

2. Die Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln unempfindlich gegen Sauerstoff und Stickoxyd.

3. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur geben sie ohne Lösung des Hydrofuran-Ringes braunrote Küpen, aus denen sie an der Luft sofort wieder entstehen. Auch die aus diesen Küpen durch Ansäuern erhältlichen gelben, phenolischen Küpen-Säuren sind autoxydabel und gehen an der Luft wieder in die Radikale über. Durch Verküpen in heißer Natronlauge wird der Hydrofuran-Ring aufgespalten, und es entstehen die gleichfalls luftempfindlichen Küpen der 1-Aroyl-anthracinone.

4. Aus ätherischem Phenyl-biphenylketon-kalium übernimmt der einwertige Sauerstoff das Kalium unter Bildung eines autoxydablen Kaliumsalzes gleich dem Salze, das in der kalt bereiteten alkalischen Hydrosulfit-Küpe enthalten ist.

5. Bei der Titration auf Farblosigkeit mit Brom oder Übermangansäure verbrauchen sie, entsprechend den drei Anziehungs-Polen, einem am einwertigen Sauerstoff, zwei an den *meso*-Kohlenstoffen, 3 Br bzw. 3 OH, unter Bildung von Produkten, die mit Wasserdampf, zweckmäßig bei Gegenwart von Jodkalium, in 1-Aroyl-anthracinone übergehen.

6. Gegen Sulfomonopersäure und Chromsäure verhalten sie sich wie Anthracen-Derivate, die nur an einem der *meso*-Kohlenstoffe einen Anziehungs-Pol betätigen, also gleichsam wie Oxanthronyle, und zwar verbrauchen sie, auf Farblosigkeit titriert, mit Sulfomonopersäure 1 OH, mit Chromsäure 1 O, im letzteren Falle wahrscheinlich unter Bildung von Peroxyden.

7. Auch gegenüber Chinonen betätigen sie nur einen Anziehungs-Pol an einem der zwei *meso*-Kohlenstoff-Atome und bilden farblose Hydrochinon-äther.

8. Mit konz. Schwefelsäure, Überchlorsäure und Salzsäure bilden sie grüne, radikalische Oxylium-Salze.

In Eisessig gelöst werden, sie durch Salzsäure oder Schwefelsäure, in Pyridin gelöst durch Natronlauge allmählich, wahrscheinlich unter Aufteilung der Molekeln im Sinne zweier entgegengesetzter Reaktionen, zerstört und entfärbt³⁶⁾.

Walden³⁷⁾ hat den von Schlenk, Weickel und Herzenstein 1910 geführten Nachweis, daß das in fester Form isolierte Tri-biphenyl-methyl ausschließlich monomolekular ist, als einen neuen Abschnitt in der Chemie der freien Triaryl-methyle bezeichnet. Dieselbe Bedeutung würde man den hier beschriebenen, in fester Form isolierten, gleichfalls ausschließlich monomeren, violetten *peri*-Hydrofurano-anthroxyle für die Chemie der freien

³⁶⁾ B. 56, 1070 [1923].

³⁷⁾ Chemie der freien Radikale [1924], S. 52.

organischen Radikale mit einwertigem Sauerstoff zuerkennen dürfen, wenn nicht die Chemie der freien organischen Radikale in den letzten 20 Jahren so erhebliche Fortschritte gemacht hätte, daß die exakten Beweise für ihre Existenz an grundlegender Bedeutung verloren haben.

Beschreibung der Versuche.

Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxylyle und Brom.

Schon in der 2. Mitteilung¹⁰⁾ ist der Versuch beschrieben worden, das Produkt der Brom-Titration des Chlorphenyl-Radikals (VIa, $\text{Ar} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) in reiner Form darzustellen, nicht aus der titrierten Lösung in Nitro-benzol, was bei deren großer Verdünnung aussichtslos wäre, sondern durch Eintragen des Anthroxyls in flüssiges Brom. Bei Wiederholung des Versuchs wurde festgestellt, daß die dort gemachte Angabe, das durch Abdunsten des überschüssigen Broms im Vakuum über Ätzkali erhaltene Produkt sei hygroskopisch, nicht richtig ist³⁸⁾. Das grünlichgelbe Produkt ist vielmehr nach etwa 3-mal 24-stdg. Verweilen im Vakuum über Ätzkali ein nicht hygroskopisches Pulver, ganz gewichtskonstant, wird am Lichte gelb und entspricht, wie dort angegeben, in seiner Zusammensetzung annähernd der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{ClBr}_2$. Trotzdem entspricht es jedenfalls in der Hauptsache nicht der Formel VIa eines Brom-chinol-hypobromits. Denn es wird durch Wasser nicht in 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon verwandelt, was andernfalls nach Untenstehendem zutreffen müßte. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Tetrachlor-methan erhält man blaßgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die nach der Analyse ein fast reines 1-*p*-Chlorbenzoyl-dibrom-anthrachinon, $\text{C}_{21}\text{H}_9\text{O}_3\text{ClBr}_2$, sind.

Wir haben diesen Reaktionsverlauf auch am Phenyl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxylyl (III, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) bestätigt gefunden, das bei der Titration mit Brom auf Farblosigkeit gleichfalls 3 Br verbraucht³⁹⁾. 0.5 g des Anthroxyls, in 300 ccm Tetrachlor-methan gelöst, wurden mit etwas mehr als der zur Entfärbung genügenden Menge Brom, nämlich mit 0.462 g (statt für 3 At. Br berechnet 0.383 g) in 110 ccm Tetrachlor-methan versetzt. Es entstand zuerst ein grüner Niederschlag (wahrscheinlich ein Oxylium-bromid, siehe im theoretischen Teil), der bei schwachem Erwärmen unter Entweichen von Bromwasserstoff in Lösung ging. In dieser Lösung war die Konzentration sowohl des lose gebundenen (Formel VIa) als auch des freien Broms so klein, daß beim Abdestillieren des Lösungsmittels mit oder ohne Wasserdampf Kern-Bromierung nicht oder nur in ganz geringem Betrage eintreten konnte. Es schied sich daher ein Produkt aus, das nach 1-maligem Umkrystallisieren — im ersten Falle aus Tetrachlor-methan, im zweiten aus Eisessig mit etwas Tierkohle — reines 1-Benzoyl-anthrachinon vom Schmp. und Misch-Schmp. 227—228° ergab.

Trägt man aber das Anthroxyl in reines Brom ein, dann tritt auch hier Brom in die aromatischen Kerne ein. Beim Eindunsten erhält man ein Produkt, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Tetrachlor-methan, Umkühlen mittels alkalischen Hydrosulfits und erneutes Umkrystallisieren aus Tetrachlor-methan unter Verwendung von Tierkohle in reines Tribrom-

³⁸⁾ Die damalige Beobachtung war vielleicht durch eine vom Trocknen des Broms zurückgebliebene Spur Schwefelsäure bedingt.

³⁹⁾ Scholl, Dehnert, Semp, B. 56, 1636 [1923].

1-Benzoyl-anthrachinon übergeht. Hellgelbe, lange, verfilzte Nadeln vom Schmp. 268.5–269.5°.

0.1313 g Subst.: 0.1350 g AgBr.

$C_{21}H_9O_3Br_3$. Ber. Br 43.72. Gef. Br 43.75.

Krystallisiertes *p*-Chlorphenyl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyyl (III, Ar = C_6H_4Cl) geht, mit Bromwasser und Quarzsand zerrieben, wie schon in der 2. Mitteilung¹⁰⁾ ausgeführt, wieder in 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon über. Auch die durch Lösen des Anthroxyls in konz. Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in viel eiskaltes Wasser bereitete Aufschlammung des amorphen Radikals läßt sich nach Beobachtungen von Walter Heyder selbst bei vorsichtiger, tropfenweiser Zugabe von Bromwasser nicht in Brom-chinol-hypobromit (VIa) verwandeln. Es konnte zwar erst bei etwa 3.7 At. Brom auf 1 Mol. Anthroxyl völlige Entfärbung erzielt werden, der gewaschene und getrocknete Rückstand war aber wieder reines 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon (Schmp. 237°; für $C_{21}H_{11}O_3Cl$ ber. Cl 10.23, gef. Cl 10.25). Wasser spaltet also aus dem anscheinend auch mit Bromwasser zunächst entstehenden Brom-chinol-hypobromit (VIa) die Bromatome schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder ab.

2-Methyl-*Fur*-phenyl-oxy-1.9(*peri*)-hydrofurano-anthroxyyl-(10) (XV).

Man arbeitet nach der Methode von Scholl und Hähle⁴⁰⁾, löst 0.5 g reines 1-Benzoyl-2-methyl-anthrachinon⁴¹⁾ in 100 g siedendem Eisessig, kühlt auf 35° ab, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd, gibt 0.8 g Zinkstaub auf einmal hinzu und schüttelt kräftig um. Die erst gelbe Lösung wird in wenigen Minuten rotbraun. Man läßt unter Kohlendioxyd 3 Min. zum Absitzen des Zinkstaubs ruhig stehen, gießt die überstehende rotbraune Flüssigkeit in einem Schwunge in 370 ccm mit 50 g Kochsalz und 0.9 g Kaliumbichromat (beide feingepulvert) versetzte, siedende, reine, konz. Salzsäure, wobei sich das Anthroxylum-Chlorhydrat als dunkelgrüner Niederschlag ausscheidet, schüttelt 5 Sek. kräftig durch und gießt dann rasch in 2.3 l eiskaltes verd. Ammoniak (aus 300 ccm 15-proz. Ammoniak und 2 l Wasser). Das grüne Chlorhydrat geht dabei sofort in das rotviolette freie Anthroxyl über. Man filtriert die noch schwach saure Flüssigkeit durch ein gehärtetes Faltenfilter, wäscht den Niederschlag gründlich mit Wasser, dann mit verd. Ammoniak und trocknet einige Stunden auf Ton, dann scharf im Vakuum über Phosphorperoxyd.

Zur Reinigung trägt man das trockne, feinst zerriebene Anthroxyl bei Ausschluß von Tageslicht in 8–10 ccm siedendes Essigsäure-anhydrid ein, dem zur Unschädlichmachung etwa noch vorhandenen Chlorwasserstoffs (als Anthroxyl-Chlorhydrat) eine Spur wasserfreien Natriumacetats zugefügt war, kocht wenige Sekunden und filtriert sofort durch ein gehärtetes Faltenfilter in einen durch Eiswasser gekühlten, kleinen Kolben. Das nach 1 Stde. im Dunkeln abgeschiedene Radikal (0.2 g) wird mit wenig kaltem Essigsäure-anhydrid gewaschen und über Kali im Vakuum-Exsiccator im Dunkeln

⁴⁰⁾ B. 56, 1073, 1635 [1923].

⁴¹⁾ Scholl u. Dehnert, B. 61, 980 [1928].

getrocknet. Es bildet leuchtend violettrote, prismatische, bisweilen gezähnte Stäbchen von kupfernem Oberflächenglanz und schmilzt bei 174—175°.

4.703 mg Subst. ⁴³⁾: 13.920 mg CO₂, 1.916 mg H₂O.

C₂₂H₁₅O₃ (327.12). Ber. C 80.70, H. 4.62. Gef. C 80.75, H. 4.56.

Titration: 0.01396 g Subst. in 20 ccm reinem Nitro-benzol verbrauchten 3.10 ccm nitro-benzolisches Brom, enthaltend 0.010307 g Br, in einem zweiten Versuche 3.07 ccm, enthaltend 0.010208 g Br. Das sind im ersten Falle 3.021, im zweiten Falle 2.991 At. Br auf 1 Mol. Anthroxyl.

Das Radikal ist sowohl in Lösung als auch in fester Form, selbst im Dunkeln, von geringer Beständigkeit. Als wir es 1 Min. mit Essigsäure-anhydrid kochten und durch langsames Erkalten der Lösung im Dunkeln auskrystallisieren ließen, waren ihm farblose Krystalle beigemischt, und es verbrauchte auf 1 Mol. statt 3 nur noch 2.7 At., also etwa 10% weniger, Brom, nach 8-tägigem Verweilen im Vakuum-Exsiccator im Dunkeln war der Verbrauch auf 2.65 At. Brom, also um weitere 2%, zurückgegangen. Durch längeres Kochen mit Essigsäure-anhydrid im Dunkeln wird die Lösung unter Bildung von 1-Benzoyl-2-methyl-anthrachinon vollkommen entfärbt.

Auch durch Sonnenlicht wird das neue Radikal rascher zerstört als die früher beschriebenen, nicht in Stellung 2 methylierten Anthroxyle. Als wir etwa 0.086-proz. nitro-benzolische Lösungen des neuen Radikals und des früher beschriebenen *p*-Chlorphenyl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyls ⁴³⁾ in Reagenröhren nebeneinander dem Sonnenlichte aussetzten, war die erste nach 22 Min., die zweite erst nach 80 Min. entfärbt.

In den Farben und Fluoreszenzen seiner Lösungen in organischen Mitteln zeigt es ähnliche Verschiedenheiten wie die früher beschriebenen Anthroxyle ⁴⁴⁾ und wie die sog. *peri*-Pyrrolino-anthranol-azyle ⁴⁵⁾. In Ligroin, Benzol, Äther, Chloroform, Tetrachlor-methan löst es sich violettrot mit starker roter Fluorescenz, in Schwefelkohlenstoff, Essigester, Essigsäure-anhydrid, Nitro-benzol, Pyridin violett mit roter Fluorescenz, in Amylalkohol violett mit ganz schwacher Fluorescenz, in Methyl- und Äthylalkohol blaviolett, in Anilin und Eisessig violettblau, in Phenol reinblau, in den fünf letztgenannten ohne Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure und 70-proz. Überchlorsäure löst es sich grün unter Bildung von Anthroxylum-sulfat und -perchlorat.

Fur-1-Phenyl-1-oxy-1.9(*peri*)-hydrofurano-anthroxyl-(10)
(III, Ar = C₆H₅) aus 1-Benzoyl-anthrahydrochinon (XVI, Ar = C₆H₅)
und konz. Schwefelsäure.

Man versetzt 10 g (durch Fälln aus konz. Schwefelsäure mit Wasser) amorph gemachtes 1-Benzoyl-anthrachinon in 300 ccm 96-proz. Alkohol mit 20 g Natriumhydrosulfit in 100 g Wasser, kocht unter Stickstoff, bis alles in Lösung gegangen ist, und gießt in 11 ausgekochtes Wasser von 75°. Das sich ausscheidende gelbe 1-Benzoyl-anthrahydrochinon oder 1-Benzoyl-9-oxanthron-(10) (recht luft-beständig, langsam löslich in verd. Natronlauge) wird spontan krystallinisch. Man saugt kalt ab und zerreibt den

⁴³⁾ Die Mikro-Elementaranalyse verdanken wir Hrn. Priv.-Doz. Dr. Max Boetius.

⁴⁴⁾ Über das photochemische Verhalten dieses Radikales siehe B. 56, 1068 [1923].

⁴⁵⁾ siehe Schaarschmidt, B. 48, 975 [1915].

⁴⁶⁾ Scholl, B. 60, 1248 [1927].

noch etwas feuchten Rückstand mit 70 ccm konz. Schwefelsäure, wobei die Temperatur bis gegen 90° ansteigen darf. Dann gießt man die dunkelgrüne Lösung in viel Wasser, filtriert durch ein gehärtetes Falten-Filter, schwemmt den violetten Filter-Rückstand mit Wasser auf, macht mit wäßrigem Ammoniak alkalisch, filtriert wieder und trocknet den Rückstand im Dunkeln erst auf Ton, dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Man krystallisiert 2-mal aus je 10 Tln. siedendem Essigsäure-anhydrid. Das Radikal ist dann nach der Brom-Titration vollkommen rein.

Auf demselben Wege wurde von Hrn. Joachim Donat auch das früher nach dem alten Verfahren bereitete und schon beschriebene⁴⁶⁾ *Fur-1-m-Xylyl-1-oxy-peri-hydrofurano-anthroxy-(10)* (III, Ar = $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) dargestellt. Beim Zerreiben des gelben, gleichfalls krystallinen, feuchten Oxanthrons mit konz. Schwefelsäure schied sich das grüne Oxylum-sulfat z. T. in feinen, grünen Nadeln ab. Ohne Rücksicht darauf erfolgte die Aufarbeitung wie oben und führte auch hier leicht zum reinen Anthroxy.

178. Roland Scholl und Hans Semp: *Über freie organische Radikale, 9. Mitteil.*¹⁾: *Radikal-sulfonsäuren mit einwertigem Sauerstoff aus 1-Aroyl-anthrachinonen und konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure.*

[Aus d. Institute für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 4. März 1931.)

Im Jahre 1912 hat der eine von uns mit Otto Karl von Seybel²⁾ die Beobachtung gemacht, daß die gelbe Lösung von Phenyl- α -anthrachinonyl-ke-ton (I, Ar = C_6H_5) in konz. Schwefelsäure bei etwa 100° grün wird, ohne daß es damals gelungen wäre, den Träger der grünen Farbe fest-zustellen. Wir haben uns mit dieser Beobachtung neuerdings näher be-schäftigt und zunächst folgendes festgestellt: Erwärmt man die gelben, 1-proz. Lösungen von Aryl- α -anthrachinonyl-ke-tonen (I) — geprüft wurden die Ketone mit Ar = Phenyl³⁾, *p*-Chlorphenyl⁴⁾, *m*-⁵⁾ und *p*-Xylyl⁶⁾, sowie α -Naphthyl⁷⁾ — in konz. Schwefelsäure auf 100°, dann nehmen sie allmählich eine sattgrüne Farbe an und geben bei vorsichtigem Eintragen in 30 Tle. Wasser blaue Lösungen. Nach nur $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 100° fällt beim Eintragen in Wasser noch viel unverändertes Keton. Nach 7-stdg. Erwärmen ist das Maximum der Farbstoff-Bildung erreicht, beim Eintragen in Wasser entsteht eine klare, dunkelblaue Lösung. Steigert man die Temperatur auf 130°, so wird der Farbstoff weiter verändert. Nach 2 Stdn. erhält man violette, nach 9 Stdn. farblose Lösungen in Wasser.

Verwendet man an Stelle von konz. Schwefelsäure etwa 30-proz. Oleum, so geht die Farbstoff-Bildung schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch von-statten. Nach 40 Min. ist die Lösung in Oleum über kirschrot dunkelgrün geworden und gibt eine klare, dunkelblaue, wäßrige Lösung. Auch hier wird

⁴⁶⁾ B. 56, 1637 [1923].

¹⁾ 8. Mitteil.: B. 64, 1158 [1931]. ²⁾ Dissertat., Graz 1913.

³⁾ Schaarschmidt, B. 48, 837 [1915].

⁴⁾ B. 61, 976 [1928].

⁵⁾ B. 56, 1634 [1923].

⁶⁾ B. 64, 75 [1931].

⁷⁾ B. 55, 117 [1922].