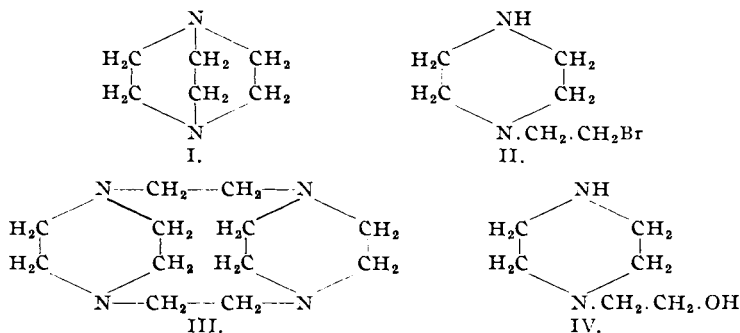


109. Otto Hromatka und Eva Engel: Über das Triäthylendiamin (Bicyclo-[2.2.2]-1.4-diaza-octan), II. Mitteilung.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 3. Juni 1943.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde die erstmalige Herstellung des Triäthylendiamins (I) beschrieben. Diese Verbindung, deren Synthese schon



von verschiedenen Autoren versucht worden war²⁾, wurde durch Erhitzen des salzsauren Diäthanolamins auf ungefähr 220° erhalten. Die Ausbeute betrug ungefähr 2%. Von dem Verlauf der Reaktion, die neben der Bildung von Morpholin erfolgt, kann man sich nur schwer ein Bild machen. Es wurden deshalb schon damals weitere Versuche unternommen, das Triäthylendiamin in einer durchsichtigeren Reaktion und mit besserer Ausbeute zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden Mischungen der Hydrochloride von Äthanolamin und Diäthanolamin oder von Ammoniumchlorid und Triäthanolaminhydrochlorid auf 220—230° erhitzt, in der Erwartung, daß sich das Triäthylendiamin durch einfache Wasserabspaltung bilden würde. Aber auch in diesen Fällen wurde keine bessere Ausbeute erhalten.

Die innere Alkylierung des *N*-[β-Brom-äthyl]-piperazins (II) schien aussichtsreicher. Prelog, Cerkovnikov und Ustricev³⁾ erwärmten das Hydrobromid von II mit verdünnter Natronlauge und versuchten vergeblich, das wasserdampf-flüchtige Triäthylendiamin zu gewinnen. Prelog erklärte den negativen Befund damit, daß bei einem um die horizontale Mittellage schwingenden, dreiwertigen N-Atom eine günstige Lage für die Bildung des bicyclischen Ringsystems wenig wahrscheinlich wäre.

In der I. Mitteilung¹⁾ wurde die Vermutung geäußert, daß die Bildung des Triäthylendiamins eher zu erwarten sei, wenn man nicht freie Basen als Ausgangsstoffe wählt, sondern Ammoniumsalze, in denen die Lage der 4 Substituenten stabil ist.

Wir konnten in der vorliegenden Arbeit zeigen, daß sich das Triäthylendiamin bei kurzem Erhitzen von *N*-[β-Brom-äthyl]-piperazindihydrobromid im offenen Röhrchen auf 240—250° in einer Ausbeute von 25,5% d. Th. bildet. Beim Erhitzen im evakuierten und zugeschmolzenen Röhrchen war die Ausbeute allerdings viel kleiner. Zur Isolierung des Triäthylendiamins benutzen wir wieder das *p*-Nitro-phenolat. Doch war es zweckmäßig, vor der Abscheidung dieses Salzes die mit Wasserdampf flüchtigen Basen durch

¹⁾ Hromatka, B. 75, 1302 [1942].

²⁾ Literatur siehe B. 75, 1302 [1942].

³⁾ A. 535, 37 [1938].

Benzoilyerung nach Schotten-Baumann in sekundäre und tertiäre zu trennen. Von den ersteren wurde Piperazin als *N,N'*-Dibenzoyl-piperazin isoliert, und zwar je nach den Versuchsbedingungen in einer Ausbeute von 30—60% d. Theorie.

Die tertiären Basen enthielten neben dem mit Wasserdampf sehr leicht flüchtigen Triäthylendiamin auch schwerer flüchtige Anteile, die aber noch nicht untersucht wurden. Vielleicht handelt es sich dabei um die von Harries⁴⁾ erwähnte Verbindung III. Beim Erhitzen von Salzschmelzen müßte ja die Gelegenheit für die zwischenmolekulare Alkylierung neben der innermolekularen gegeben sein.

Die gleiche Reaktion wurde auch auf das *N*-[β -Chlor-äthyl]-piperazindihydrochlorid übertragen. Der tiefer liegende Zersetzungspunkt (230⁰) dieser Verbindung ermöglichte die Umsetzung bei tieferer Temperatur. Im offenen Röhrchen bei 230—240⁰ entstanden 19.8% d. Th. reines Triäthylendiamin-*p*-nitro-phenolat, im geschlossenen Röhrchen bei sonst völlig gleichen Bedingungen 22.5% d. Theorie.

Endlich war es von Interesse, auch das Verhalten des *N*-[β -Oxy-äthyl]-piperazindihydrochlorids (IV) zu untersuchen. Eine innere Alkylierung konnte hier einerseits durch Abspaltung von Wasser zwischen Hydroxylgruppe und sekundärer NH-Gruppe erfolgen; es konnte aber auch, und das halten wir für wahrscheinlicher, eine Überführung des Hydroxyls in Chlor durch die abgespaltene Chlorwasserstoffsäure zuerst eintreten. Auch bei dieser Reaktion entstand Triäthylendiamin. Die Ausbeute war aber bei unserer Versuchsanordnung wesentlich niedriger. Hier entstand ebenfalls Piperazin als Nebenprodukt. Über den Verlauf der einzelnen Umsetzungen gibt folgende Tafel einen Überblick.

		Tafel.			
Nr.		Triäthylendiamin		Piperazin	
Erhitzung von Bromäthyl-piperazin, 2HBr					
1	0.38 g	240—250 ⁰	15 Min.	geschlossen. Röhrchen	sehr wenig (<i>p</i> -Nitro-phenolat)
2	0.1 g	250—255 ⁰	15 Min.	geschlossen. Röhrchen	— (<i>p</i> -Nitro-phenolat)
3	0.56 g	240—250 ⁰	15 Min.	offenes Röhrchen	25.5% d. Th. (<i>p</i> -Nitro-phenolat)
Erhitzung von Chloräthyl-piperazin, 2HCl					
4	0.42 g	230—240 ⁰	15 Min.	geschlossen. Röhrchen	22.5% d. Th. (<i>p</i> -Nitro-phenolat)
5	0.40 g	230—240 ⁰	15 Min.	offenes Röhrchen	19.8% d. Th. (<i>p</i> -Nitro-phenolat)
Erhitzung von Oxyäthyl-piperazin, 2HCl					
6	0.54 g	200—215 ⁰	15 Min.	geschlossen. Röhrchen	2.8% d. Th. (<i>p</i> -Nitro-phenolat)
7	0.3 g	240—250 ⁰	60 Min.	geschlossen. Röhrchen	2.5% d. Th. (<i>p</i> -Nitro-phenolat)
8	0.54 g	200—215 ⁰	15 Min.	offenes Röhrchen	2.5% d. Th. (<i>p</i> -Nitro-phenolat)

Die Bildung von Triäthylendiamin bei diesen Versuchen im Gegensatz zu dem negativen Ergebnis von Prelog beim Umsetzen des Bromäthyl-piperazins (Base) schien

⁴⁾ A. 294, 350 [1896].

die Erklärung zu stützen, das schwingende, dreiwertige N-Atom verhindere die Bildung des bicyclischen Systems. Wir machten trotzdem auch selbst Versuche, das Bromäthylpiperazin selbst umzusetzen. Wir wollten die Base mit Lauge in Freiheit setzen, mit organischen Lösungsmitteln (Äther, Diisooamyläther, Benzol, gechlorte Kohlenwasserstoffe usw.) ausschütteln und dann durch Erhitzen dieser Lösungen die innere Alkylierung der freien Base erreichen. Auf diese Weise hätte auch die Anwendung sehr verdünnter Lösungen eine zwischenmolekulare Alkylierung zurückdrängen sollen. Es gelang aber nicht, das Bromäthylpiperazin aus der wäßrigen Lösung auszuschütteln. Die sofortige Entstehung gallertiger, in organischen Lösungsmitteln unlöslicher Fällungen beim Versetzen einer konzentrierten Lösung des *N*-[β -Brom-äthyl]-piperazin-dihydrobromids in der Kälte und weitere Vorversuche, auf die nicht eingegangen werden soll, legen die Ansicht nahe, daß das freie Bromäthylpiperazin äußerst unbeständig ist und sich zu höher molekularen Verbindungen mit einem geringen Bromgehalt umsetzt. Es wurde auch versucht, Bromäthylpiperazin-dihydrobromid in absol. alkoholischer Lösung mit ein oder zwei Mol. Kalilauge in das Monohydrobromid oder in die Base zu verwandeln, Kaliumbromid abzutrennen, die Alkohollösung einzudampfen und den Rückstand zu erhitzen. Triäthylendiamin wurde bei dieser Reaktion, wie bei allen Versuchen mit Bromäthylpiperazin, in alkalischer Lösung nicht erhalten.

Anders verhielt sich das Chloräthylpiperazin, wohl durch geringere Reaktionsfähigkeit des Chlors im Vergleich zum Brom.

Das Dihydrochlorid dieser Verbindung wurde in konzentrierter Lösung mit einem Überschuß von Lauge versetzt und die Fällung mit Äther ausgeschüttelt. Nach langem Erhitzen wurden die Basen mit Salzsäure abgetrennt. Aus dieser sauren Lösung wurde eine geringe Menge Triäthylendiamin in normaler Weise durch Wasserdampfdestillation und Bildung des *p*-Nitrophenolates isoliert. Dies beweist, daß die innere Alkylierung der Basen bei niedriger Temperatur möglich ist und scheint für die Deutung des Reaktionsmechanismus von prinzipieller Bedeutung zu sein.

N-[β -Oxy-äthyl]-piperazin war schon früher⁵⁾ als Dihydrochlorid aus Piperazin-dihydrochlorid über Monocarbäthoxy-piperazin und Oxyäthylcarbäthoxy-piperazin erhalten worden. Wir konnten die Verbindung einfacher durch Umsetzung des Piperazin-monohydrochlorids (neutral gegen Phenolphthalein) mit Äthylenoxyd gewinnen. Die ebenfalls versuchte Umsetzung des Piperazin-dihydrochlorids (neutral gegen Bromphenolblau) mit Äthylenoxyd gelang nicht.

Die Trennung der mit 44% d. Th. Ausbeute erhaltenen Base von unverändertem Piperazin und von Bis-[β -oxy-äthyl]-piperazin erfolgte durch Fraktionieren im Vakuum.

Das *N*-[β -Brom-äthyl]-piperazin-dihydrobromid wurde durch Erhitzen des Oxyäthylpiperazins mit Bromwasserstoffsäure auf 130° erhalten. Prelog hatte die gleiche Verbindung durch Spaltung des *N*-[β -Äthoxy-äthyl]-piperazins, das aus *N*-[*p*-Nitroso-phenyl]-*N'*-äthoxyäthylpiperazin erhalten worden war, mit Bromwasserstoffsäure hergestellt.

Durch Erhitzen von Oxyäthylpiperazin-hydrochlorid mit Thionylchlorid erhielten wir *N*-[β -Chlor-äthyl]-piperazin-hydrochlorid.

Beschreibung der Versuche.

N-[β -Oxy-äthyl]-piperazin (IV): 26 g Piperazin-hexahydrat⁶⁾ wurden bis zur neutralen Reaktion von Phenolphthalein mit *n*-Salzsäure

⁵⁾ Moore, Boyle u. Thorn, Journ. chem. Soc. London 1929, 39.

⁶⁾ Für die freundliche Überlassung von Piperazin danken wir Hrn. Direktor Dr. Kränzlein, I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst, herzlich.

versetzt und auf etwa 60 ccm eingedampft. Zur Lösung wurde unter Eiskühlung und Rühren rasch eine Lösung von 8.8 g Äthylenoxyd (1.5 Mol.) in 30 ccm Wasser zufließen gelassen und weitere 10 Min. gerührt. Dann wurde im geschlossenen Gefäß 4 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen, wobei sich die Lösung gelb färbte und leicht erwärmte, mit *n*-Salzsäure kongosauer gemacht und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit einer der zugesetzten Salzsäuremenge entsprechenden Menge 2-*n*-absol. alkohol. Kalilauge versetzt, vom Kaliumchlorid abfiltriert und die alkohol. Lösung im Vak. eingedampft. Der dickflüssige Rückstand wurde im Vak. fraktioniert. Nach einem Vorlauf von Piperazin destillierte das Oxyäthylpiperazin bei 122—130°/12 Torr. Es wurde durch nochmalige Destillation in einem Fraktionierkolben mit eingebauter Widmer-Kolonnen⁷⁾ gereinigt. Farblose, zähe Flüssigkeit; leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, schwer löslich in Äther. Sdp.₁₂ 125—128°.

$C_6H_{14}ON_2$ (130.19). Ber. N 21.52. Gef. N 21.24 (Maßanal).

Hydrochlorid: Die Base wurde mit wäbr. Salzsäure angesäuert und eingedampft. Der kristallisierte Rückstand wurde aus verd. Alkohol umkristallisiert. Tiefschmelzende Verbindung, die durch vorsichtiges Trocknen das Krystalllösungsmittel verlor und in das bei 186—187° schmelzende Hydrochlorid überging.

$C_6H_{14}ON_2 \cdot 2HCl$ (203.12). Ber. N 13.79. Gef. N 13.71 (Mikro-Dumas).

Pikrat: 0.1 g Base wurde in Alkohol gelöst und mit der alkohol. Lösung von 0.5 g Pikrinsäure versetzt. Krystalle vom Schmp. 247—248° (Zers.).

$C_6H_{14}ON_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$ (588.40). Ber. N 19.05. Gef. N 18.94 (Mikro-D.).

3,5-Dinitro-benzoat: 0.1 g Base wurde in Alkohol gelöst und mit der alkohol. Lösung von 0.5 g 3,5-Dinitro-benzoesäure versetzt. Krystalle vom Schmp. 181—182° nach Sintern.

$C_6H_{14}ON_2 \cdot 2C_7H_4O_6N_2$ (554.43). Ber. N 15.16. Gef. N 15.31 (Mikro-D.).

p-Nitro-phenolat: 0.1 g Base in Äther wurde zu einer äther. Lösung von 0.3 g *p*-Nitro-phenol zugesetzt. Nach einiger Zeit schieden sich hellgelbe Krystalle aus. Schmp. 94—95°.

$C_6H_{14}ON_2 \cdot 2C_6H_5O_3N$ (408.41). Ber. N 13.72. Gef. N 13.51 (Mikro-D.).

N-[β -Brom-äthyl]-piperazin: 2.4 g Oxyäthyl-piperazin wurden in einem Bombenrohr mit 15 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und die Lösung in Eis-Kochsalz mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Das Rohr wurde 4 Stdn. auf 130° erhitzt. Der braune Rohrinhalt wurde mit wenig Tierkohle behandelt und im Vak. eingedampft. Der Rückstand gab nach 2-maligem Umkristallisieren aus 96-proz. Alkohol feine, glänzende Blättchen von *N*-[β -Brom-äthyl]-piperazin-dihydrobromid. Schmp. 242—243° (Zers.). Ausb. 4.2 g (64% d. Th.). Durch Einengen der Mutterlauge konnten weitere Krystalle gewonnen werden.

$C_6H_{13}N_2Br \cdot 2HBr$ (354.94). Ber. N 7.89. Gef. N 8.18 (Mikro-D.).

Pikrat: 0.1 g Hydrobromid in wenig Wasser wurde mit *n*₁₀-Natriumpikrat versetzt. Krystalle aus 96-proz. Alkohol. Schmp. nach Sintern 250° (Zers.).

$C_6H_{13}N_2Br \cdot 2C_6H_3O_7N_3$ (651.31). Ber. N 17.21. Gef. N 17.17 (Mikro-D.).

3,5-Dinitro-benzoat: 0.2 g Hydrobromid in wenig Wasser wurden mit *n*₁₀-Natrium-dinitrobenzoat versetzt. Krystalle aus 96-proz. Alkohol. Schmp. 190—191° nach Sintern.

⁷⁾ Bernhauer, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, 2. Aufl., S. 103.

$C_6H_{13}N_2Br, 2C_7H_4O_6N_2$ (617.33). Ber. N 13.62. Gef. N 13.89 (Mikro-D.).

N-[β -Chlor-äthyl]-piperazin: 6 g Oxyäthyl-piperazin-dihydrochlorid wurden mit 20 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei das Salz langsam in Lösung ging. Dann wurde überschüssiges Thionylchlorid im Vak. abdestilliert. Das Chloräthyl-piperazindihydrochlorid wurde 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 228—230° (Zers.). Ausb. 5.3 g (82% d. Th.).

$C_6H_{13}N_2Cl, 2HCl$ (220.57). Ber. N 12.70. Gef. N 12.89 (Mikro-D.).

Pikrat: 0.2 g Hydrochlorid in Wasser wurden mit $n/_{10}$ -Natriumpikrat versetzt. Gelbe Krystalle, Schmp. 233—234° (Zers.).

$C_6H_{13}N_2Cl, 2C_6H_3O_2N_3$ (605.85). Ber. N 18.49. Gef. N 18.82 (Mikro-D.).

Triäthylendiamin (I): 0.56 g *N*-[β -Brom-äthyl]-piperazin-dihydrobromid (Vers. 3 der Tafel) wurden in einem am Thermometer befestigten Röhrchen im Ölbad 15 Min. auf 240—250° erhitzt. Die Substanz färbte sich unter Zersetzung und Abspaltung von Bromwasserstoff dunkelbraun. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser und Zugabe von überschüss. Kaliumhydroxyd wurde mit Wasserdampf destilliert. Das 150 ccm betragende Destillat wurde kongosauer gemacht und auf 10 ccm eingengt. Die Lösung wurde mit 3 ccm Benzoylchlorid in 70 ccm Benzol überschichtet und mit *n*-Natronlauge in kleinen Anteilen bis zur bleibenden alkalischen Reaktion (Phenolphthalein) versetzt. Nun wurde mit Salzsäure angesäuert. Die wäßr. Lösung A, die alle tertiären Basen als Hydrochloride enthielt, wurde 2-mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolauszüge B wurden zur Entfernung der Benzoesäure mit Sodalösung gewaschen und im Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen. Die darin unlösliche, krystalline Substanz schmolz bei 192—193°. Ausb. 0.14 g. Durch Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 194°. Mischschmp. mit *N,N'*-Dibenzoyl-piperazin aus reinem Piperazin ebenfalls 194° (31% d. Th.).

Die Lösung A wurde mit Kaliumhydroxyd versetzt, mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit *n*-Salzsäure angesäuert und eingedampft. Der krystalline Rückstand wurde mit einigen ccm 50-proz. Kalilauge versetzt und 4-mal mit je 15 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit 0.7 g *p*-Nitro-phenol versetzt. Das anfangs milchig ausgeschiedene *p*-Nitro-phenolat ging bald in gelbe Nadeln über. Die Ätherlösung wurde zur Vervollständigung der Abscheidung stark eingengt. Nach längerem Stehenlassen wurde der Äther abgegossen und die Krystalle nochmals mit wenig Äther gewaschen. Nach dem Umlösen aus Alkohol Schmp. 182°. Mischschmp. mit reinem Triäthylendiamin-*p*-nitrophenolat 182—183°. Ausb. 0.157 g (25.5% d. Th.).

Die Versuche 1 und 2 der Tafel unterschieden sich nur dadurch, daß das Bromäthylpiperazin-dihydrobromid vor der Erhitzung in einem evakuierten Röhrchen eingeschmolzen wurde.

Bei Versuch 2 (0.1 g Sbst., 250—255°, 15 Min.) wurde auf die Trennung der tertiären von den sekundären Basen durch Benzoylierung verzichtet. Es wurde ein krystallines *p*-Nitro-phenolat isoliert, das nach dem Umkrystallisieren und Trocknen (80°, 10 Torr) bei 143—144° schmolz. Mischschmp. mit Piperazin-*p*-nitrophenolat ebenfalls 143—144°.

Piperazin-*p*-nitrophenolat: 1.0 g Piperazin wurde in absol. Alkohol gelöst und mit der Lösung von 1.5 g *p*-Nitro-phenol in Äther versetzt. Die gelbe, kristallinische Fällung wurde aus Aceton umkrystallisiert und zur Entfernung von Krystalllösungsmittel getrocknet (80°, 10 Torr). Schmp. 144°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, schwerer löslich in Aceton und Äther.

Bei Versuch 1 (0.38 g, 240—250°, 15 Min.) wurde die Trennung der Basen durch Benzoylierung in bekannter Weise durchgeführt. Es wurde sehr wenig Triäthylendiamin als *p*-Nitro-phenolat isoliert; auffällig ist die größere Menge des entstandenen *N,N'*-Dibenzoyl-piperazins.

Die Versuche mit Chloräthyl-piperazin-dihydrochlorid wurden genau so aufgearbeitet wie Versuch 3 der Tafel.

Die Aufarbeitung der mit Oxyäthyl-piperazin-dihydrochlorid ausgeführten Versuche 6, 7 und 8 gestaltete sich etwas anders als bei Versuch 3 beschrieben. Oxyäthyl-piperazin ist in verd. Lösung mit Wasserdampf nur wenig flüchtig, läßt sich aber aus konz. Lauge mit Wasserdampf destillieren. Bei der Benzoylierung ging das Oxyäthyl-piperazin infolge der Gegenwart eines tertiären Stickstoffes in die Fraktion der tertiären Basen. Durch anschließende alkalische Wasserdampfdestillation wurden die am alkohol. Hydroxyl und an dem einen (sekundären) Stickstoff stehenden Benzoylreste abgespalten und Oxyäthyl-piperazin zugleich mit Triäthylendiamin überdestilliert. Werden nun die beim gewöhnlichen Aufarbeitungsverfahren mit Äther ausgeschüttelten Basen als *p*-Nitro-phenolat gefällt, so scheidet sich zugleich mit dem *p*-Nitro-phenolat des Triäthylendiamins das meist ölige, manchmal kristallinische *p*-Nitro-phenolat des Oxyäthyl-piperazins aus. Letzteres ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und kann so vom *p*-Nitro-phenolat des Triäthylendiamins abgetrennt und durch Versetzen der Alkohollösung mit Äther krystallisiert gewonnen werden. Nach Umkrystallisation aus Alkohol-Äther schmolz die Substanz bei 94°. Mischschmp. mit reinem Oxyäthyl-piperazin-*p*-nitrophenolat ebenfalls 94°.

0.5 g Chloräthyl-piperazin-dihydrochlorid wurden in 5 ccm Wasser gelöst, mit überschüssiger Kalilauge versetzt und die entstandene Fällung sofort mit Äther 3-mal ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt betrug 225 ccm; 20.5 ccm dieser Lösung, bis zur Gelbfärbung von Bromphenolblau angesäuert, verbrauchten 3.6 ccm n_{10} -Salzsäure. Nach längerem Stehenlassen bei Raumtemp. und 5-stdg. Kochen unter Rückfluß wurde die Ätherlösung mit Salzsäure ausgeschüttelt. Die aus der salzsauren Lösung gewonnenen, wasserdampf-flüchtigen Basen wurden auf die schon früher beschriebene Weise in Ätherlösung gebracht und mit *p*-Nitro-phenol gefällt. Es schied sich Triäthylendiamin-*p*-nitro-phenolat ab, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Schmp. 183°.

Triäthylendiamin-dijodmethylat: 0.10 g Triäthylendiamin-*p*-nitro-phenolat wurden mit 5 ccm 2-*n*. Salzsäure versetzt. *p*-Nitro-phenol wurde durch Ausäthern entfernt, die salzsaure Lösung mit Kalilauge gesättigt und wiederholt ausgeäthert. Nach Zugabe von 1 ccm Methyljodid zur Ätherlösung fiel in der Kälte das kristallinische Jodmethylat aus, das zur Analyse aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert und im Vak. bei 80° getrocknet wurde.

$C_8H_{18}N_2J_2$ (396.08). Ber. N 7.08, J 64.09. Gef. N 7.19 (Mikro-D.), J 64.77.