

# Über die Darstellung und Reaktionsweise von Hexadecadien-(2,4) und Hexadecen-(2)-ol-(4).

Von  
**F. Drahowzal.**

Aus dem Institut für organische chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 1. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Über höhere aliphatische Diene mit konjugierter Doppelbindung ist nur wenig bekannt. *V. Grignard* und Mitarbeiter und auch andere<sup>1</sup> haben aus Alkylmagnesiumhalogenid mit ungesättigten Carbonylverbindungen verschiedene niedere ungesättigte Alkohole dargestellt und zum Dien dehydratisiert. Analog haben *V. I. Esafov* und Mitarbeiter<sup>2</sup> das 2-Methyl-1,3-decadien und das 3-Methyl-2,4-undecadien erhalten, indem sie Önanthylidenaceton mit Methyl- bzw. Äthylmagnesiumjodid umsetzten. Entsprechende geradkettige höhermolekulare ungesättigte Alkohole und Diene wurden dagegen meines Wissens bisher nicht dargestellt, obgleich nicht nur die Gewinnung der ersten Glieder dieser Reihe, sondern auch allgemein die Reaktion von *Grignard*-Reagens mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen vielfach studiert wurde<sup>1</sup>.

Bei einer von mir nunmehr durchgeführten Synthese des Hexadecen-(2)-ol-(4) wurde Laurylmagnesiumchlorid mit Crotonaldehyd umgesetzt. Die Herstellung auch solcher langkettigen *Grignard*-Verbindungen macht nach der im Versuchsteil beschriebenen und von mir bereits vielfach erprobten Arbeitsweise keinerlei Schwierigkeiten, die Reaktion setzt stets ohne Aktivierung des Magnesiums (durch Jod usw.) sofort ein. Erwartungsgemäß war bei der Kupplung keine 1,4-Addition am Crotonaldehyd erfolgt; dies geht daraus hervor, daß im Hexadecen-(2)-ol-(4) 3-Methyl-pentadecanal nicht nachgewiesen werden konnte und eine Bestimmung des aktiven Wasserstoffs 96% d. Th. ergab.

<sup>1</sup> Vgl. *F. Runge*, Organometallverbindungen, 2. Aufl. 1944.

<sup>2</sup> *V. I. Esafov, I. F. Vladimirtsev, M. S. Kassikhina* und *I. I. Raikher*, J. gen. Chem. USSR. 13, 818 (1943).

Das Hexadecen-(2)-ol-(4), im Wasserstrahlvakuum unzersetzt destillierbar, zersetzte sich nicht unerheblich bei monatelangem Aufbewahren unter Bildung von Tridecylsäure, die zum Teil als Ester vorliegen dürfte, da das Produkt nunmehr auch eine erhebliche Esterzahl besaß und andere Säuren sich nicht nachweisen ließen. Während so ein Teil des Hexadecen-(2)-ol-(4) zwischen 3. und 4. Kohlenstoffatom aufspaltet, wurden im übrigen Produkt teilweise Doppelbindungen abgesättigt. Dies zeigte die Hydrierzahl des von Tridecylsäure befreiten Neutralkörpers, die um 30% abgesunken war. Der Gehalt an aktivem Wasserstoff, das heißt an OH-Gruppen war dagegen nahezu unverändert geblieben.

Beträchtliche Mengen Tridecylsäure bildeten sich sofort beim Erwärmen von Hexadecen-(2)-ol-(4) mit wasserfreiem Zinkchlorid oder Kaliumbisulfat. Hierbei wurde der Alkohol teilweise auch dehydratisiert, die Wasserabspaltung gelang aber nie vollständig, da so gearbeitet werden mußte, daß die Substanz nur möglichst kurze Zeit mit dem Zinkchlorid in Berührung blieb, denn andernfalls nahm die Polymerisation überhand.

Im Gegensatz zu den niederen Homologen [Hexen-(2)-ol-(4)] konnte bei Hexadecen-(2)-ol-(4) mit wasserfreier Oxalsäure keine Wasserabspaltung erreicht werden. Wenn dagegen mit wäßriger Natriumbisulfatlösung vorbehandelt wurde, so hat Hexadecen-(2)-ol-(4) schon bei 100° ohne Zugabe eines wasserabsplattendes Mittels zu dehydratisieren begonnen. Bei höherer Temperatur erfolgte dann beträchtliche, wenn auch nicht vollständige Wasserabspaltung. Tridecylsäure bildete sich in diesem Falle nicht.

Vor dem Erwärmen war gründlich mit Wasser gewaschen worden, das verbleibende noch nicht dehydratisierte Produkt enthielt aber noch 0,06% S, das entspräche etwa 0,5% an aus dem Hexadecen-(2)-ol-(4) gebildeter Sulfosäure. Da bekanntlich schon geringe Mengen von Sulfosäuren eine Wasserabspaltung katalysieren können, wurde dies auch hier angenommen. Destilliertes Hexadecen-(2)-ol-(4), mit 0,5 Gew.-% wasserfreier p-Toluolsulfosäure versetzt, wurde tatsächlich durch Erwärmen oder Destillation im Vakuum dehydratisiert. Andererseits gab wie oben mit Natriumbisulfit vorbehandeltes Produkt beim Erwärmen kein Hexadecadien, wenn mit konz. wäßriger KOH ausgeschüttelt wurde. In diesem Falle fiel allerdings bei der Destillation des sorgfältig mit Wasser gewaschenen Produktes nur wenig Hexadecen-(2)-ol-(4) an, der größte Teil ging weit höher (ab 240° bei 9 Torr) über.

In Hexadecadien-(2,4) verbliebenes Hexadecen-(2)-ol-(4) ließ sich durch einfaches Fraktionieren daraus nicht entfernen. Um von alkohol. Hydroxylgruppen freies Dien zu erhalten, wurde daher das *Krafttsche* Verfahren der krackenden Destillation von Fettsäureestern gesättigter höherer Alkohole bei diesem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten sekundären Alkohol versucht. An Stelle der derzeit kostspieligen reinen gesättigten Fett-

säuren wurde erfolgreich Ölsäure verwendet, worüber im Versuchsteil berichtet wird.

Das so dargestellte Dien hatte stets ein Siedebereich von  $2,5^{\circ 3}$  und die bei oxydativem Abbau mit  $\text{KMnO}_4$  anfallende Laurinsäure enthielt 5% Tridecylsäure (laut Säurezahl des Nachlaufs). Es wäre daher eine teilweise Allylumlagerung des Hexadecen-(2)-ol-(4) zu Hexadecen-(3)-ol-(2) denkbar, die dann zu Beimengungen von Hexadecadien-(1,3) im Hexadecadien-(2,4) führen würde. Es wäre so auch die oben berichtete Bildung von Tridecylsäure aus dem ungesättigten Alkohol verständlicher, doch werden erst weitere Versuche eine wirkliche Erklärung bringen können. Bei einem monatelang im Dunkeln aufbewahrten Dien änderten sich weder die Hydrierzahl und die Elementarzusammensetzung, noch seine physikalischen Konstanten und auch Säurebildung trat nicht ein.

Zum Nachweis der konjugierten Doppelbindung wurden *Diels-Aldersche* Diensynthesen versucht. Crotonaldehyd reagierte kaum, Maleinsäureanhydrid dagegen derart heftig, daß in Verdünnung gearbeitet werden mußte, da sonst glasklare Harze entstanden. Diese ließen sich in Neutralkörper (vermutlich polymerisiertes Dien) und Säuren trennen, bei denen die den Harzsäuren ähnliche vorzügliche Wasserlöslichkeit ihrer Alkalisalze auffallend war. Das in Gegenwart von Verdünnungsmitteln anfallende Reaktionsprodukt dürfte aber auch nicht das zu erwartende 2-Methyl-5-undecyl-1,2,5,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid oder dessen freie Säure sein, da Säure- und Verseifungszahl als auch Hydrierzahl des mehrfach umkristallisierten Produktes nicht entsprachen.

Die Hydrierung des Hexadecadien-(2,4) gab n-Hexadecan. Über den oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

### Experimenteller Teil.

#### *Hexadecen-(2)-ol-(4).*

Damit die Reaktion mit Magnesium momentan einsetze, war auch eine Vorbereitung der Alkylchloride (diesfalls des Laurylchlorids) wesentlich. Das Laurylchlorid wurde längstens 24 Stdn. vor seiner Verwendung im Vakuum nach Abnahme eines kleinen Vorlaufes überdestilliert (insgesamt 337 g) und zur Weiterverwendung direkt der Vorlage entnommen.

Die Darstellung selbst wurde in einem 2-l-Vierhalsschliffkolben ausgeführt, der neben Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter mit einem „KPG-Rührwerk“ versehen war, das unterhalb der Rührhülse in einen kurzen Kühler auslief, der durch Kondensation der aufsteigenden Ätherdämpfe ein Herauslösen des Schmiermittels verhinderte (Rührgeschwindigkeit: 500 U/min.). Der Kolben wurde mit 47 g Magnesiumgriß beschickt und entsprechend den Angaben von *H. Suida* und Mitarbeiter<sup>4</sup> vorbereitet.

<sup>3</sup> Allerdings kann dies auch durch stereoisomere Formen bedingt sein, auf die nicht untersucht wurde.

<sup>4</sup> *H. Suida* und *F. Drahowzal*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 991 (1942).

Dann wurden etwa 20 g unverdünntes Chlorid dem Mg zugesetzt und etwas erwärmt. Wurde nun in üblicher Weise Äther und Chlorid (diesfalls 1:1) allmählich zugegeben, so setzte die Reaktion sofort kräftig ein. Reaktionstemp. 70 bis 80°. Nach Eintragen des gesamten Chlorids wurde noch 2 Stdn. bei dieser Temp. gehalten, ehe auf 10° abgekühlt und 120 g Crotonaldehyd (redest., Sdp.: 101 bis 102°) zugesetzt wurde. Der Aldehyd wurde besonders anfangs mit Äther sehr verdünnt (mit 3 Vol.-Teilen). Reaktionstemp. 25 bis 30°.

Die Zersetzung erfolgte besser nicht im Rk.-Kolben, da hierbei eine zäh-klumpige Masse entstand, die sich nicht rühren ließ. Es war vorteilhafter, in ein Becherglas mit Eis zu gießen, wo leicht durchmischt und so ohne Schwierigkeit rasch zersetzt werden konnte. Nach schwachem Ansäuern wurde dekantiert oder mittels einer großen Glasfritte ätherische und wäßrige Phase einigermaßen getrennt, dadurch war der Bedarf an weiterer Säure (HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zur Auflösung der basischen Mg-Salze wesentlich geringer. Nach Waschen mit Wasser, Sodalösung und abermals Wasser wurde die Ätherlösung getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und dann im Vak. (9 Torr) 42 g bis 167° siedender Vorlauf abgenommen. Die verbleibenden 325 g wasserheller Substanz erstarrten bei 31 bis 32° und waren praktisch reines Hexadecen-(2)-ol-(4) (82% d. Th., bezogen auf Laurylchlorid,  $n_D^{33}$ : 1,4519). Wurde auf Ton abgepreßt oder im Vak. fraktioniert (9 Torr: 167 bis 170°, 0,01 Torr: 117 bis 118°), so stieg der Schmp. bloß auf 34,3 bis 35,1°. Im Gegensatz zu den gesättigten sek. Hexadecanolen ließ sich Hexadecen-(2)-ol-(4) aus Essigsäureanhydrid nur schlecht umkristallisieren, da hierbei ein Großteil acetyliert wurde.

Das nahezu geruchlose Hexadecen-(2)-ol-(4) bekam, 10 Monate im verschlossenen Gefäß, aber nicht unter Luftausschluß im Dunkeln aufbewahrt, einen stechenden Geruch, der Schmp. war gesunken und sehr unscharf geworden, während sich die Analysendaten bedeutend änderten (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusammenstellung der wichtigsten Analysendaten.

	C	H	O	akt. H mg/g	H <sub>2</sub> -Zahl mg/10 g	S. Z.	V. Z.
						mg KOH/g	
<i>Hexadecen-(2)-ol-(4).</i>							
<i>M</i> = 240,5; C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O ber. ...	79,9	13,21	6,9	4,19	83,8	0	0
rein gef. ....	79,7	13,17	7,1	4,13	84,4	0	1,2
10 Monate gelagert .....	77,96	13,11	8,9	—	55,4	45,2	—
gelagert und von Säure befreit mit NaHSO <sub>3</sub> behandelt und auf 100° erwärmt.....	81,9	13,38	5,7	4,01	59,9	—	—
<i>Hexadecadien-(2,4).</i>							
<i>M</i> = 222,4; C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> ber.....	86,38	13,59	—	0	181	—	—
rein gef. ....	85,8	13,65	—	0,02	171	—	—
Addukt mit Maleinsäureanhydrid:							
<i>M</i> = 320,5; C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> ber..	74,9	10,06	15,0	0	62,9	0	350
aus Petroläther umkristallisiert gef. ....	74,9	9,97	15,1	0,21	45,5	164	194

13,2 g eines solchen gelagerten Hexadecenols wurden mit 20 ccm 1 n alkohol. KOH 20 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei die anfangs farblose Lösung gelb wurde. Gebildetes Kalisalz der Fettsäure und Unverseifbares wurden in üblicher Weise nach *Spitz* und *Hönig* voneinander getrennt. Es fielen 10,56 g Neutralkörper und 1,25 g Säure an. Letztere wurde durch Säurezahl (gef.: 265, ber.: 261,5) und Mischschmp. als Tridecylsäure identifiziert. Zur Bestimmung des Mischschmp. wurde sowohl eine aus Alkohol umkrist., als auch eine nach *Kofler* am Heiztisch gereinigte Probe herangezogen. Schmp. 40 bis 41°, Mischschmp. mit Tridecylsäure 40 bis 41°, Schmp. der Tridecylsäure (Eastman-Kodak) 40 bis 41°.

#### *Dehydratisierung von Hexadecen-(2)-ol-(4).*

1. *Mit ZnCl<sub>2</sub>*. Der Kolben einer mit 11 g ZnCl<sub>2</sub> beschickten Destillationsapparatur wurde im Ölbad auf 270 bis 300° erhitzt und unter Vak. (9 Torr) 30 g Hexadecen-(2)-ol-(4) eintropfen gelassen, wobei das Reaktionsprodukt sofort mit einer Dampftemp. von 140 bis 150° abdestillierte. Da im Destillat Fettsäure festgestellt wurde, mußte dieses nach *Spitz* und *Hönig* davon befreit werden. Bei der anschließenden Fraktionierung im Vak. (9 Torr) destillierten bei 145 bis 155° 7,3 g Produkt über, das aber nicht frei von Hydroxylgruppen war (akt. H 0,32 mg/g). Die Identifizierung der abgetrennten und in üblicher Weise isolierten 2,5 g Tridecylsäure erfolgte wie vorher durch Säurezahl (gef.: 262,9; ber.: 261,5) und Mischschmp. Schmp.: 40,5 bis 41,5°, Mischschmp. mit Tridecylsäure (1:1): 40,5 bis 41,5°, Mischschmp. mit Laurinsäure: 35 bis 36°.

2. *Mit Natriumbisulfid*. 46 g frisch dargestelltes Hexadecen-(2)-ol-(4) wurden im Schütteltrichter bei 40° 2mal mit je 20 ccm gesättigter Natriumbisulfidlösung geschüttelt, nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurde mit 50 ccm Äther versetzt und noch 2mal bei Raumtemp. so behandelt. Die Bisulfidlösung wurde möglichst gut abgetrennt und die ätherische Lösung des Hexadecanols 5mal mit Wasser gewaschen. Die dabei besonders bei den letzten Malen auftretende emulgierte Zwischenschicht ließ sich absondert in einer kleinen Handzentrifuge glatt trennen. Getrocknet, gab eine kleine Probe, aus der bei Raumtemp. der Äther abgedunstet worden war, Hexadecen-(2)-ol-(4) vom Schmp. 31,5 bis 32,5°. Bei der Hauptmenge wurde der Äther dagegen am siedenden Wasserbad abdestilliert. Die hierbei verbleibenden 44 g Produkt erstarrten teilweise bei 21° (Analyse vgl. Tabelle 1). Nun wurde im Vak. (9 Torr) bei 170° fast restlos überdestilliert, wobei die erfolgte Dehydratisierung an in Kühler und Vorlage kondensierendem Wasser kenntlich war. Die 38 g getrocknetes Destillat wurden im Vak. (9 Torr) zu fraktionieren versucht. Da kein Haltepunkt zu beobachten war, wurden die bei 147 bis 155° übergelassenen 26 g Destillat ( $n_D^{20}$ : 1,4642,  $n_D^{33}$ : 1,4589) gemeinsam aufgefangen. Aus der durchgeführten Bestimmung des akt. H (0,58 mg/g) ergibt sich ein Gehalt an 14% Hexadecen-(2)-ol-(4) und somit eine Ausbeute von 52% d. Th. Dien. Der nach Abdestillieren weiterer 6 g (155 bis 170°/9 Torr) verbleibende Rückstand war gelb verfärbt, schied nach einigen Stdn. Kristalle aus, enthielt aber keine Tridecylsäure (Verseifungszahl: 1,9).

#### *Ölsäurechlorid.*

Das benötigte Ölsäurechlorid ließ sich am besten mit PCl<sub>3</sub> darstellen, das bei 20° beginnend, innerhalb 5 Stdn. unter allmählicher Steigerung der Temp. auf 60 bis 70° langsam eingerührt wurde. Höhere Temp. verschlechterte

die Ausbeute. Versuche, das Säurechlorid nach Abtrennung der gebildeten phosphorigen Säure sofort zu verwenden, sind mißlungen, es mußte unbedingt redestilliert werden. Die Verluste durch Bildung von teerigen Produkten waren hierbei geringer, wenn das Rohchlorid erst möglichst rasch ungeachtet eines teilweisen Übersäuern übergetrieben wurde und dieses vorgereinigte Chlorid dann erst sorgfältiger destilliert wurde. In einer Charge wurden so z. B. 400 g Ölsäure mit 120 g  $\text{PCl}_3$  in 294 g (69,5% d. Th.) Säurechlorid vom Sdp. 190 bis 197° (9 Torr) verwandelt. Die Titration nach *F. Drahowzal* und Mitarbeiter<sup>5</sup> ergab einen Reinheitsgrad von 96%.

#### *Hexadecadien-(2,4).*

Zu 100 g Hexadecen-(2)-ol-(4) und 140 g wasserfreiem Pyridin wurden bei 6° innerhalb 3 Stdn. 194 g Ölsäurechlorid, die in 200 ccm Chloroform gelöst waren, unter Rühren eingetropft. Nach einigen Stdn. wurde mehrmals mit wenig Wasser versetzt und so die Hauptmenge Pyridinhydrochlorid als schwere Lösung abgezogen. Das Chloroform wurde abdestilliert, mit Wasser, verd. HCl und abermals Wasser gewaschen und nach dem Trocknen die noch beträchtlichen Lösungsmittelreste im Vak. entfernt.

Mit dem verbleibenden 270 g Rohprodukt wurde die spaltende Destillation ausgeführt, ohne die noch darin enthaltenen 65 g Ölsäure zu entfernen. Zur Spaltung wurde bei 350 Torr durch Erhitzen am Babotrichter innerhalb 1 Std. überdestilliert. Die Dampftemp. lag bei 230 bis 320°, im Sumpf stieg die Temp. bis 400° an. Es blieben 18 g Rückstand. Die 245 g Destillat wurden getrocknet und bei 9 Torr 76 g bis 167° siedende Anteile davon abdestilliert. Es verblieben 168 g Rückstand mit Säurezahl 152,5 und Esterzahl 15,1. Daraus ließ sich ein Gehalt an 76% freier Ölsäure und 13% nicht gespaltenem Hexadecen-(2)-ol-(4)-oleat berechnen.

Aus mehreren Spaltungen vereinigte, bis 167° siedende 190 g Destillate [aus insgesamt 287 g Hexadecen-(2)-ol-(4)] wurden gemeinsam weiterverarbeitet. Noch enthaltene Ölsäure wurde nach *Spitz* und *Hönig* in Petrolätherlösung abgeschieden, der Petroläther abdest. und der Rückstand bei 9 Torr fraktioniert. Zwischen 150,1 bis 152,5° sind 70 g Hexadecadien-(2,4) übergegangen. Aus den vereinigten 46 g Vor- und Nachlauf wurden durch Redestillation weitere 17 g Dien von gleichem Sdp. und Lichtbrechung erhalten ( $n_D^{20}$ : 1,4665,  $n_D^{35}$ : 1,4605,  $D_4^{20}$ : 0,80016). Mittlere Ausbeute 25,2 bzw. 31,6% d. Th., bezogen auf Hexadecen-(2)-ol-(4).

#### *Reaktion des Diens mit Maleinsäureanhydrid.*

Molare Mengen von Dien und Maleinsäureanhydrid gaben ohne Verdünnungsmittel auf 55° erwärmt, eine zweiphasige Flüssigkeit, die, einige Min. bei dieser Temp. gerührt, unter starker Selbsterhitzung reagierte, wobei die Masse einphasig wurde. Die mit kochendem Wasser mehrmals extrahierte Reaktionsmasse, deren Dichte über 1 lag, war aber harzartig und die wie oben nach *Spitz* und *Hönig* daraus isolierten Säuren hatten je nach den Reaktionsbedingungen sehr unterschiedliche Säurezahlen.

Bei Anwendung von Lösungsmitteln (Benzol oder Chloroform) war keine Selbsterwärmung zu beobachten. 7 g Hexadecadien-(2,4) und 3,5 g pulv. Maleinsäureanhydrid wurden mit 50 ccm Benzol einige Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Nicht in Reaktion getretenes Maleinsäureanhydrid wurde durch

<sup>5</sup> *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. 82, 470 (1951).

mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser entfernt. Nach Trocknen und Verdampfen des Benzols (im Vak. bei 30°) verblieben 8,3 g erstarrender Rückstand (Säurezahl: 111,5), der sich aus Petroläther umkristallisieren ließ. Aus der Mutterlauge fielen nach längerer Zeit<sup>6</sup> (24 Stdn.) wenige besonders schön ausgebildete Kristallnadeln stets noch nach. Schmp. 52°.

#### *Hydrierung von Hexadecadien-(2,4).*

3 g Hexadecadien wurden in 150 ccm n-Hexan unter Anwendung von 2 g Pd-Tierkohle (3%ig) innerhalb von 2 Stdn. hydriert. Der nach beendeter H<sub>2</sub>-Aufnahme und Abdestillation des n-Hexans verbleibende Rückstand hatte Schmp. 16° und  $n_D^{20}$ : 1,4362 (Mittelwert für n-Hexadecan nach *G. Egloff*<sup>6</sup>: Schmp. 18,1°,  $n_D^{20}$ : 1,4352).

Bei den quantitativen Bestimmungen der Hydrierzahl erwies sich als Lösungsmittel über Na destilliertes Dioxan am vorteilhaftesten. Allerdings mußte mit Hg als Sperrflüssigkeit gearbeitet werden, um den diesfalls nötigen Überdruck von ungefähr 1 atü zu erreichen. Der jeweilige Dampfdruck des Dioxans wurde durch Extrapolation der von *W. Herz* und Mitarbeiter<sup>7</sup> angegebenen Dampfdruckwerte ermittelt.

#### **Zusammenfassung.**

Es wird über die Darstellung von Hexadecen-(2)-ol-(4) und Hexadecadien-(2,4) berichtet. Neben der Synthese werden Besonderheiten der Reaktionsweise dieser Verbindungen beschrieben.

<sup>6</sup> *G. Egloff*, Physical Constants of Hydrocarbons, S. 95. 1939.

<sup>7</sup> *W. Herz* und *E. Lorentz*, Z. physik. Chem., Abt. A 140, 415 (1929), bzw. *Landolt-Börnstein*, 5. Aufl., E II b, S. 1308.