

rid beladenen Chlordämpfen nachweisen. Der in der Retorte zurückbleibende weisse Niederschlag besteht aus Bleisulfat und noch nicht umgesetztem Bleidichlorid.

Aehnliche Eigenschaften zeigen aber das Zinntetrachlorid und Pinksalz auch.

Schwefelsäure wirkt auf das Zinntetrachlorid in der Kälte nicht ein, auch beim Erhitzen lässt sich eine Reaction kaum wahrnehmen. Das Zinntetrachlorid kann wie das Bleitetrachlorid, und viel leichter, bei vorsichtiger Manipulation aus Schwefelsäure destillirt werden. Trägt man weiter in conc. Schwefelsäure Pinksalz ein, so scheidet sich Zinntetrachlorid ab. Es entwickelt sich hierbei ebenfalls Salzsäure in grosser Menge, die Abscheidung des Zinnchlorids dauert aber etwas länger, als die des Bleichlorids. Nach Verlauf von ca. 10 — 12 Std. findet man am Boden des Gefässes klare, farblose Tröpfchen einer Flüssigkeit, die als Zinntetrachlorid erkannt wurde. Beim Erwärmen geht die Abscheidung rascher vor sich und kann das gebildete Zinntetrachlorid in eine gekühlte Vorlage überdestillirt werden. Auf Zinnchlorür wirkt Schwefelsäure sofort ein.

Wie aus diesen Reactionen zu ersehen ist, scheint conc. Schwefelsäure auf gewisse höhere Metallchloride keine oder nur schwache Reaction auszuüben, und bin ich damit beschäftigt, die Wirkung dieser Säure auch auf einige andere Chloride zu studiren.

Zweifellos werden die Germaniumverbindungen ganz ähnlich wie die Zinnverbindungen reagieren.

Bleibromid, Bromkalium und Brom geben eine dunkelrothe, äusserst zersetzliche Verbindung, deren qualitatives Verhalten dafür spricht, dass die dem Bleiammoniumsalze analoge Bromverbindung vorliegt.

Die ausführliche Mittheilung erfolgt demnächst in den Monatsheften für Chemie.

Graz, im Juni 1893.

274. C. Engler und Ed. Löw: Verhalten einiger organischer Säuren und Ester bei höherer Temperatur.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Frühere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium, welche mit der Frage der Bildung des Erdöls zusammenhängen, haben ergeben, dass die höheren Fettsäuren und ihre Glyceride bei Destillation unter starkem Druck sich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zersetzen. Bei Anwendung auch ganz reiner

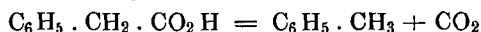
Säuren wurden stets Gemische der verschiedensten Kohlenwasserstoffe erhalten, die vom Sumpfgas bis in die höchsten Glieder dieser Reihe hinaufgehen ¹⁾, daneben entstanden jedoch stets auch Olefine und Kohlenwasserstoffe noch anderer Reihen. Die Complication, welche durch den Zerfall der langen Ketten hoher Fettsäuren und ihrer Glyceride eintritt, lässt diese zum näheren Studium des Processes der Zersetzung von Säuren nicht geeignet erscheinen, so dass wir zur Aufklärung des primären Vorganges uns nach einfachen, auch in ihrer Structur sicher erkannten, Verbindungen umsahen. Dabei war in der Auswahl der Beispiele auch noch auf die Frage nach der Bildung der bis jetzt in allen natürlichen Erdölen nachgewiesenen aromatischen Kohlenwasserstoffe Rücksicht zu nehmen, womit jedoch nicht die Naphtene, deren aller Wahrscheinlichkeit nach secundäre Bildungsweise auf ganz andere Art erklärt werden muss, gemeint sind, sondern nur die meist in ganz geringer Menge auftretenden Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Aus diesen und noch anderen Gründen wurde zunächst die Phenylelessigsäure näher untersucht. Als normales Zersetzungsproduct faulender Eiweisskörper lassen sich durch sie und ihre Verwandten die Benzolkohlenwasserstoffe des Erdöls in Beziehung bringen zu der stickstoffhaltigen thierischen Substanz, deren Zersetzung der Umwandlung des thierischen Fettes in Petroleum vorausgegangen ist.

Die Versuche kamen entweder in der Weise zur Durchführung, dass die zu erhitzende Substanz in einer im stumpfen Winkel gebogenen zugeschmolzenen Röhre, deren einer Schenkel im Bombenofen lag, während der andere nach abwärts geneigt herausragte, erhitzt wurde, wobei eine Destillation unter starkem Druck von dem heissen in den kalten Theil der Röhre stattfand; oder es wurde blos in üblicher Weise das ganz im Ofen liegende Rohr erwärmt. Der Druck wurde durch eingelegte einerseits geschlossene Glascapillarröhrchen mit Quecksilbertröpfchen, wobei die eingeschlossene Luft entsprechend comprimirt wurde und das Quecksilber vorrückte, ungefähr gemessen und bei starker Gasbildung von Zeit zu Zeit durch Abblasen der Ueberschuss des Gases entfernt.

Phenylelessigsäure. Nachdem die Versuche in verschiedenster Weise modificirt worden waren, stellte sich als geeignetstes Verfahren die Erhitzung der Phenylelessigsäure im gewöhnlichen zugeschmolzenen Rohr, zuerst während etwa 5 Stunden von 340 langsam auf 370°, alsdann nach Abblasen der Gase während weiterer 10 Stunden von 355 auf 375° heraus. Dabei entstand ein Druck bis zu 10 Atmosphären und war die gesammte Phenylelessigsäure zersetzt; als Haupt-

¹⁾ Diese Berichte 21, 1816, 22, 592. Siehe auch weiter unten die Mittheilung von Engler und Singer.

producte konnten Toluol (47 pCt. vom Gewicht, entsprechend fast 70 pCt. der angewandten Phenyllessigsäure) und Kohlensäure, daneben aber auch Dibenzylketon (gegen 10 pCt.) und wenig Kohlenoxyd nachgewiesen werden. Die Reaction verläuft sonach in der Hauptsache nach der Gleichung:



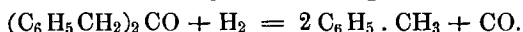
und nur ein kleiner Theil der Phenyllessigsäure zersetzt sich unter Ketonbildung:



Die Destillation unter Druck im Schenkelrohr lässt zwar das wasserklare Destillat im herausragenden Theil der Röhre stets sehr schön erkennen, ermöglichte jedoch keine vollständige Zersetzung; selbst bei 14 maliger Wiederholung der Destillation waren noch 17 pCt. der Säure unzersetzt.

Bei zahlreichen Versuchen schwankte die Zusammensetzung der entstandenen Gase zwischen 90 (ausnahmsweise 80) und 99.5 pCt. Kohlensäure und 0.5 bis 10 (ausnahmsweise 20) pCt. Kohlenoxyd, nur selten ging letzteres über 5 pCt. und trat gegen Schluss in etwas grösserer Menge auf als zu Anfang. Daraus war zu schliessen, dass das Kohlenoxyd seine Entstehung einem secundären Process verdanke.

Verhalten des Dibenzylketons beim Ueberhitzen. Um zu prüfen, ob das Kohlenoxyd bei vorstehenden Versuchen sich vielleicht aus dem Dibenzylketon gebildet hatte, wurden 50 g des reinen Ketons unter wiederholtem Herausnehmen und Abblasenlassen der Röhren im Ganzen 14 Stunden zwischen etwa 200 und 360° gehalten, wobei der Maximaldruck 12 Atm. betrug. In der That bestand hierbei das gebildete Gas grossentheils aus Kohlenoxyd (bis zu $\frac{3}{4}$) und es liessen sich beträchtliche Mengen Toluol und Wasser neben anderen verkohlten Zersetzungsproducten nachweisen, so dass allem Anschein nach ein erheblicher Theil des Dibenzylketons — nach der Toluolmenge zu schliessen etwa 50 pCt. — in folgender Weise zerfällt:



Der Wasserstoff entstammt jedenfalls einem in anderer Weise zersetzten Ketonmolekül. Woher die Kohlensäure kommt, ist nicht zu ermitteln, doch jedenfalls nicht von Luftsauerstoff, der ausgeschlossen war. Beim Erhitzen auf 390° tritt auch noch Sumpfgas auf.

Bei einem zweiten Versuch entsprach die Toluolmenge sogar etwas über 50 pCt. zersetzten Ketons und liess sich aus dem harzigen Rückstand ein aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirender, bei 100° schmelzender Körper isoliren, der zu geringer Menge wegen noch nicht näher untersucht werden konnte.

Um zu untersuchen, ob bei der Zersetzung der Phenylelessigsäure der Druck mitwirke, oder ob schon Hitze allein unter gewöhnlichem Atmosphärendruck die Spaltung in Toluol und Kohlensäure herbeiführe, wurden die Dämpfe der Säure wiederholt durch eine auf 320—330° erhitzte und mit Porzellanstücken angefüllte Glasröhre geleitet, doch konnten hierbei nur ganz geringe Mengen Kohlendioxyd, Toluol und Dibenzylketon nachgewiesen werden. Die Säure blieb fast völlig unangegriffen und ihr Schmelzpunkt sank nur von 76.5 auf 74°.

Da bei vorstehend beschriebenem Versuch die Dämpfe nur immer kurze Zeit der hohen Temperatur ausgesetzt blieben, wurde noch ein kleines Quantum Phenylelessigsäure in einer Röhre von so grosser Capacität erhitzt, dass nach Evacuation der Luft und darauf folgender Gasbildung durch Zersetzung selbst bei der höchsten Temperatur kein Ueberdruck vorhanden sein konnte. (Dass dem so war, wurde dadurch constatirt, dass das Glas an der Spitze der Röhre während der Erhitzung bei vorsichtigem Erweichen mit der Flamme nicht aufgeblasen wurde.) Durch 8stündiges Erhitzen bis auf 375° war die Phenylelessigsäure zersetzt, Toluol war deutlich nachweisbar und aus der erhaltenen Kohlensäuremenge liess sich beweisen, dass die Zersetzung vollständig vor sich gegangen war. Ein Controllversuch ergab dasselbe Resultat, woraus zu schliessen ist, dass die Zersetzung der Phenylelessigsäure nur durch die hohe Temperatur erfolgt und dass der Druck von keinem directen Einfluss auf den Verlauf dieses Dissociationsprocesses ist.

Benzoësäure sowie Essigsäure zeigen beim Erhitzen im geschlossenen Rohr bis auf 390° so viel wie gar keine Zersetzung. Dass die Essigsäure bei dunkler Rothgluth in Sumpfgas und Kohlendioxyd, bezw. auch in Aceton, Kohlendioxyd und Wasser zerfällt, also analog wie die Phenylelessigsäure bei viel niedriger Temperatur, haben schon Oppenheim und Precht¹⁾ nachgewiesen. Auch Benzoësäure giebt im glühenden Rohr Benzol bezw. Diphenyl und Kohlendioxyd. Buttersäure erleidet beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr ebenfalls keine nennenswerthe Veränderung und selbst normale und Iso-Caprönsäure zeigen beim Erhitzen auf 370° bezw. die letztere bis auf 270° nur geringe Zersetzung. Gewöhnliche Bernsteinsäure zeigt sich, auch bei Zusatz von Wasser, als sehr beständig und giebt erst bei hoher Temperatur etwas Kohlensäure ab. Bekanntlich zerfällt sie in wässriger Lösung bei Zusatz von Uranoxyd im Sonnenlicht in Kohlensäure und Propionsäure.

Hydrozimmtsäure zeigt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 370° nur geringe Zersetzung. Das gebildete Gas besteht zu 90

¹⁾ Diese Berichte 9, 325.

bis 95 pCt. aus Kohlendioxyd, der Rest ist Kohlenoxyd; aus der in geringer Menge entstehenden stark aromatischen Flüssigkeit konnte jedoch das erwartete Aethylbenzol nicht isolirt werden.

Zimmtsäure im Schenkelrohr bei 320° 5 Mal destillirt ist zu über 90 pCt. zersetzt. Neben erheblichen Mengen Styrol entstehen noch höher siedende Kohlenwasserstoffe, grosse Mengen Kohlendioxyd, ganz wenig Kohlenoxyd; ein Theil verharzt.

Das Studium der Zersetzung der Fettsäure-Glyceride (Fette) liess es wünschenswerth erscheinen, zunächst auch noch einige einfache Ester auf ihr Verhalten bei hoher Temperatur zu prüfen.

Essigsäure-Aethylester erleidet durch Erhitzen auf 290° während 8—10 Stunden keine Veränderung. Dass beim Durchleiten durch eine wenig unter dunkelrothglühende Röhre Zerfall in Essigsäure und Aethylen eintritt, haben Oppenheim und Precht¹⁾ nachgewiesen. Zusatz freier Säure würde aller Wahrscheinlichkeit nach die Dissociation begünstigen, also bei erheblich niedrigerer Temperatur eintreten lassen, wie Konowalow²⁾ für die von Mentschutkin³⁾ entdeckte Zersetzung des tertiären Amylacetats in Amylen und Essigsäure nachgewiesen hat. Indessen lag das Studium der Zersetzungserscheinungen nach dieser Richtung nicht im Rahmen unsrer Arbeit.

Phenyllessigsäure-Methylester liefert bei 360° Toluol und Methylalkohol⁴⁾ neben Gasen, worunter $\frac{2}{3}$ Kohlendioxyd, der Rest ist Kohlenoxyd und Sumpfgas. Wahrscheinlich zerfällt der Aether infolge

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Zeitschr. physikal. Chem. 1, 63 und 2, 6.

³⁾ Diese Berichte 15, 2512.

⁴⁾ Bei der Untersuchung des hierbei erhaltenen Rohdestillates ging ein erheblicher Theil constant bei 63—64° über. Die Fraction erwies sich als ein Gemisch von 3 Thln. Toluol mit 7 Thln. Holzgeist. Mischt man gleiche Theile Holzgeist und Toluol oder überhaupt mehr als 3 Theile Toluol auf 7 Theile Holzgeist, so steigt der Siedepunkt von vornherein rasch auf 63 bis 64° und es geht dann bei dieser Temperatur das besagte Gemisch beider Flüssigkeiten über. Ist der gesammte Holzgeist überdestillirt, so steigt der Siedepunkt rasch auf den des Toluols, welches dann rein übergeht. Von uns angestellte Versuche zeigen, dass auch Benzol und Holzgeist im Gewichtsverhältniss 3:2 ein constant bei 58° siedendes Gemisch bilden. Bei jeder Wiederholung der Destillation bleibt übrigens ein ganz geringer Rückstand des höher siedenden Theiles. Derselbe ist erheblich grösser bei dem von P. Wulf beschriebenen constant siedenden Gemisch von Benzol und Aethylalkohol (3:2) mit Siedepunkt 68—70°. Ein Versuch mit diesem Gemisch ergab auch erheblich stärkeres Schwanken der Siedetemperatur als bei dem Holzgeistgemisch. Einfache Molecularmengen liegen auch bei den von uns wahrgenommenen constant siedenden Gemischen nicht vor und muss also auch für sie die Konowalow'sche Erklärung herangezogen werden.

vorausgegangener Wasserabspaltung in Phenylessigsäure und Methylalkohol, von denen die erstere dann Toluol bildet.

Benzoësäure-Methylester zeigt bei 8stündigem Erhitzen auf $380 - 400^{\circ}$ keine irgend nennenswerthe Zersetzung.

Benzoësäure-Aethylester dagegen zerfällt bei 360° fast glatt in Benzoësäure und Aethylen.

Benzoësäure-Amylester bei $340 - 350^{\circ}$ in Benzoësäure und Amylen. Erhitzt man Benzoësäure mit Amylalkohol auf 350° , so bildet sich eine erhebliche Menge Benzoësäure-Amylester, der sich aber unter Abspaltung von Benzoësäure und Amylen theilweise wieder zerlegt.

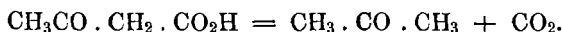
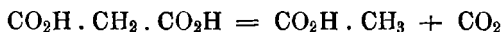
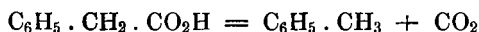
Aus vorstehenden Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die Zersetzlichkeit der Säuren beim Erhitzen nimmt zu mit der Zunahme der negativen Natur des Kerns (Rest des Moleküls excl. Carboxyl). Essigsäure z. B. ist noch bei 400° beständig, Phenylessigsäure zerfällt schon unter 300° theilweise, bei 350° vollständig zu Toluol und Kohlendioxyd, etwas Dibenzylketon, Wasser und Kohlenoxyd. Es darf dies auf die Steigerung des Vereinigungsstrebens des an sich positiven Wasserstoffs des Hydroxyls zu dem Säurekern zurückgeführt werden, welche von Wasserstoff zu Methyl in der Essigsäure nur gering, von H zu $C_6H_5 \cdot CH_2$ in der Phenylessigsäure durch Eintritt der negativen Phenylgruppe so erheblich verstärkt ist, dass sich leicht Toluol bildet. Erheblich weniger macht sich der Einfluss der Phenylgruppe bemerklich in der β -Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure), offenbar aber nur, weil hier die Phenylgruppe der Carboxylgruppe ferner steht. Die α -Phenylpropionsäure (Hydrotropasäure) wird voraussichtlich erheblich leichter zersetzlich sein, als die β -Säure. Viel leichter zersetzlich hinwiederum als die Hydrozimmtsäure ist nach unseren Versuchen die Zimmtsäure, was wieder durch den negativeren Charakter der Gruppe $C_6H_5 \cdot CH:CH$ gegenüber $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ zu erklären ist. Phenylpropionsäure zerfällt schon beim Erhitzen auf 120° (mit Wasser) in Phenylacetylen und Kohlendioxyd, und Nitrophenylpropionsäure, mit durch die Nitrogruppe bedingtem noch negativerem Kern, schon bei 100° in Nitrophenylacetylen und Kohlendioxyd. Dinitrozimmtsäure endlich zerfällt schon unter 0° in Dinitrostyrol und Kohlendioxyd.

Die Zersetzlichkeit der Glieder einer homologen Reihe nimmt, soweit wenigstens aus unseren Versuchen mit Essigsäure, Buttersäure, den Capronsäuren und Stearinsäure zu schliessen ist, mit steigendem Kohlenstoffgehalt erheblich zu, wobei jedoch bei den höheren Gliedern auch eine Lösung der Kohlenstoffketten eintritt. Dies hängt aber nicht mit der nachgewiesenen abnehmenden Avidität der Glieder der Fettsäurereihe mit steigendem Kohlenstoff zusammen, sondern

dürfte lediglich auf den abnehmenden positiven Charakter bei zunehmenden Kohlenstoffketten in den Säurekernen zurückzuführen sein.

Mit diesen Wahrnehmungen stimmen übrigens auch die Erfahrungen überein, die man mit den Dicarbonsäuren und mit acetylierten Säuren gemacht hat. Malonsäure als carboxylierte und Acetessigsäure als acetylierte Essigsäure stehen zu Essigsäure in ähnlicher Beziehung wie die Phenylessigsäure; und in der That spalten sich ja Malonsäure und Acetessigsäure beim Erhitzen sehr leicht in Kohlensäure und Essigsäure bzw. Aceton. Die Vorgänge sind vollständig analog:



In demselben Verhältniss wie die Phenylessigsäure zu der Hydrozimmtsäure steht die Malonsäure zur gewöhnlichen Bernsteinsäure und die Acetessigsäure zur Lävulinsäure, und wie Hydrozimmtsäure schwerer spaltbar ist durch Hitze als Phenylessigsäure, so sind auch Bernsteinsäure und Lävulinsäure schwerer spaltbar als Malonsäure bzw. Acetessigsäure. Auch Brenzweinsäure ist, als Methylbernsteinsäure, beständig und nur die Aethylidenbernsteinsäure spaltet sich leicht in Propionsäure und Kohlendioxyd; sie theilt diese Eigenschaft als Methylmalonsäure eben mit der Malonsäure.

Bei den Benzolcarbonsäuren liess sich eine Regelmässigkeit gleicher Art nicht erkennen. Salicylsäure spaltet sich zwar im Rohr verhältnissmässig leicht in Phenol und Kohlendioxyd, während Benzoësäure sehr beständig ist, indessen zeigen andere im Kerne in negativem Sinne activirte Benzoësäuren nicht das analoge Verhalten.

Die einfachen Ester gesättigter Alkohole zerfallen beim Erhitzen im Allgemeinen in die Säure und ein Olefin. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls nimmt die Leichtigkeit der Spaltung und die Bildung der Olefine zu; essigsaures Aethyl giebt nur bei sehr hoher Temperatur Aethylen, essigsaures Amyl viel leichter Amylen; es hängt dies offenbar mit der abnehmenden positiven Avidität bei zunehmender Kohlenstoffatomzahl der Glieder ein und derselben homologen Reihe von Alkylen zusammen. Ebenso liefern die Ester höherer Glieder der Fettsäurereihe leichter Olefine als die der unteren Glieder, so dass also auch zunehmender Kohlenstoffgehalt der Säure einer homologen Reihe die Olefinausscheidung aus dem Ester begünstigt, was unseres Erachtens auf die bekannte abnehmende Avidität der Fettsäuren mit steigendem Kohlenstoffgehalt ihres Kerns zurückzuführen ist.

Für die »Petroleumsynthese« ergibt sich aus den Resultaten und obigen Betrachtungen als wahrscheinlich, dass, weil das Kohlenoxyd in den Gasen, welche bei der künstlichen Druckdestillation von Theer

oder Fettsäuren erhalten worden sind ¹⁾, gegenüber der Kohlensäure sehr reichlich auftritt, eine Ueberhitzung im Sinne der Zerlegung vorher gebildeter Ketone stattgefunden hat, denn nur diese scheiden Kohlenoxyd aus, indem sie in Kohlenwasserstoffe übergehen. Da aber die bis jetzt untersuchten natürlichen Erdölgase nur wenig oder gar kein Kohlenoxyd aufweisen, so dürfte daraus zu schliessen sein, dass die Vorgänge bei der Bildung des Erdöls in der Natur sich bei niedrigeren Temperaturen als den bei unseren früheren Versuchen eingehaltenen Versuchsbedingungen (360 — 425°) abgespielt haben, was wir übrigens auch von vornherein als möglich erklärten. Endlich ist nach den mit der Phenylelessigsäure erhaltenen Resultaten die Anwesenheit der Benzolkohlenwasserstoffe nicht unbedingt auf einen pyrogenen Process zurückzuführen, sondern kann auch auf noch verbliebene Reste der im Uebrigen durch Fäulniss zerstörten stickstoffhaltigen thierischen Substanz zurückgeführt werden.

275. C. Engler und M. Steude: Verhalten der Trichloressigsäure bei hoher Temperatur.

[Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilte Beobachtung, dass die Spaltbarkeit gewisser Säuren in Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoff oder dessen Derivate zunimmt mit dem Eintritt negativer Gruppen in den Säurekern, legte uns den Gedanken nahe, auch halogenisirte Fettsäuren in gleicher Weise auf ihre Spaltbarkeit durch Hitze zu prüfen. Die Monochloressigsäure liess neben Kohlendioxyd nach Analogie der beschriebenen Vorgänge Chlormethyl, die Dichloressigsäure Methylenchlorid und die Trichloressigsäure Chloroform erwarten. Nachdem die Versuche mit den beiden ersteren dieser Säuren keine glatte Zersetzung wahrnehmen liessen, wurden Versuche mit Trichloressigsäure durchgeführt, welche zwar nicht das erwartete Resultat ergaben, indessen doch in so bestimmter Richtung verliefen, dass wir deren Resultate in der Kürze glauben mittheilen zu sollen.

Erhitzt man feste Trichloressigsäure während 4 Stunden im geschmolzenen Rohr allmählich ansteigend bis auf 300°, so geht sie in eine leichtbewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit über und beim Oeffnen der Röhre entweichen bedeutende Mengen Gas. Durch fractionirte Destillation lässt sich aus dem flüssigen Product leicht das bei 118° siedende Trichloracetylchlorid isoliren, dessen

¹⁾ Diese Berichte 22, 592.