

Zur Analyse wurde die viermal aus Nitrobenzol umkrystallisirte Farbbase bei 110—120° getrocknet.

$C_{36}H_{21}N_5Cl_4$. Ber. C 64.94, H 3.19, N 10.55, Cl 21.32.

Gef. » 64.82, » 3.16, » 10.60, » 20.97.

Das Dichlorhydrat bildet dunkle, violettrothglänzende Nadelchen, die in Alkohol mit blauer Farbe leicht, in Wasser nur spurenweise löslich sind.

$C_{36}H_{33}N_5Cl_6$. Ber. 2 Cl 9.60. Gef. 2 Cl 9.78.

Technolog. Institut der Universität Berlin.

146. Carl Neuberg: Ueber die Isolirung von Ketosen.

[Aus dem chem. Laboratorium des Patholog. Instituts d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Februar 1902.)

Die wichtige und in zahlreichen Fällen allein zur Isolirung von Zuckerarten anwendbare Phenyllosazon-Reaction von Emil Fischer gestattet bekanntlich keine Entscheidung in der Frage nach der Natur des Kohlehydrats, aus dem diese Hydrazinverbindung hervorgegangen ist. Sieht man von synthetisch erhaltenen Producten, wie Osonen und Osaminen, ab, so liefern z. B. die natürlich vorkommenden, genetisch mit einander verknüpften Zucker der Mannit- und Sorbit-Reihe Glucose, Mannose und Lävulose das gleiche Osazon, zu denen sich noch das Chitosamin gesellt; genau so verhalten sich die Zucker der Dulcit- und Talit-Reihe, mitsammt dem Galactosamin.

Da die Erkennung und Isolirung von Ketosen mangels charakteristischer Reactionen allgemein mit Schwierigkeiten verknüpft ist, entbehrt es nicht des Interesses, dass man in secundären asymmetrischen Hydrazinen vom Typus $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ R \end{smallmatrix} > N NH_2$, besonders im

Methyl-phenyl-hydrazin, $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{smallmatrix} > N.NH_2$, ein ausgezeichnetes Reagens auf dieselben besitzt. Wie im Folgenden gezeigt wird, geben nur die Ketozucker mit dieser Hydrazinbase ein Methyl-phenyl-osazon, während die Aldosen und Aminozucker vom Typus des Chitosamins dazu nicht befähigt sind. Die beiden Letzteren liefern damit ausschliesslich farblose Hydrazone, die in allen Fällen leicht von dem intensiv gefärbten Osazon getrennt werden können.

Vorweg sei bemerkt, dass die verschiedene Reactionsfähigkeit von Aldosen und Ketosen gegenüber den asymmetrischen secundären Hydrazinen nicht durch sterische Verhältnisse bedingt ist, sondern sich

auf Grund einer früheren Beobachtung von E. Fischer ganz anders erklärt.

E. Fischer¹⁾ hat aus dem *d*-Glucoson mit Methylphenylhydrazin eine Verbindung von der Formel eines Methylphenylosazons ($C_{20}H_{25}N_4O_4$) dargestellt und macht ausdrücklich darauf aufmerksam, dass man diese Substanz nicht aus Traubenzucker gewinnen kann. Sie ist aber identisch mit dem von mir aus Lävulose erhaltenen Methylphenylosazon.

Da nun die Osazonbildung, wie Fischer gezeigt hat, auf einem Oxydationsprocess, d. h. auf einer intermediären Bildung von Oson beruht, ergibt sich daraus, dass die secundären asymmetrischen Hydrazine wohl die Ketogruppe, $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$, nicht aber die Aldehydgruppierung, $\cdot CH(OH) \cdot COH$, zur Osongruppe, $\cdot CO \cdot COH$, oxydiren können. Derartige Unterschiede in der Reactionsfähigkeit zeigen Phenylhydrazin und α -Alkyl-phenyl-hydrazine auch sonst, z. B. im Verhalten gegen salpetrige Säure und Fehling'sche Lösung.

Bei der praktischen Anwendung dieser Reaction zur Isolirung von Ketozuckern ist das α -Methyl-phenylhydrazin seinen Homologen vorzuziehen. Zwar geben auch α -Benzyl-phenylhydrazin und asymm. Diphenylhydrazin mit Ketosen Osazone, aber diese sind empfindlicher und krystallisiren schlechter als die Methylphenylosazone, die meist durch Schwerlöslichkeit und gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind.

Bei den Zuckern nimmt die Beständigkeit der Osazone demnach mit der Grösse des neben der Phenylgruppe im Hydrazin vorhandenen Radicals ab, während nach C. A. Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein²⁾ die Zahl der schwer löslichen Hydrazone mit der Grösse des Substituenten steigt.

Bemerkt sei noch, dass die im Benzolkern substituirten Hydrazine, wie Tolyhydrazin, Brom- oder Nitro-Phenylhydrazin, auf Allosen und Ketosen gleichartig reagiren, sich also wie Phenylhydrazin selbst verhalten.

d-Fructose-Methyl-phenyl-osazon.

Zu einer Lösung von 1.8 g Lävulose in 10 ccm Wasser fügt man 4 g Methylphenylhydrazin³⁾ und so viel Alkohol, dass eine klare Mischung entsteht. Nach Zusatz von 4 ccm Essigsäure von 50 pCt. färbt sich die Flüssigkeit schnell gelb. Zweckmässig befördert man die Reaction durch 5—10 Min. langes Erwärmen auf dem Wasser-

¹⁾ Diese Berichte 22, 91, [1889]. ²⁾ Rec. trav. chim. 15, 225.

³⁾ Statt der theoretisch erforderlichen 3.66 g, da käufliches, nicht über das Sulfat gereinigtes Methylphenylhydrazin häufig etwas Methylanilin enthält.

bade; längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Lässt man dann die Flüssigkeit bedeckt stehen, so beginnt die Krystallisation innerhalb einer Viertelstunde und ist nach zwei Stunden vollendet. Reibt man, sobald die ersten Krystalle erscheinen, oder impft, so erstarrt die Flüssigkeit in kurzer Zeit zu einem dicken Brei gelbrother, verfilzter Nadelchen. Zur Reinigung werden sie aus etwa 10-procentigem Alkohol umkrystallisirt, der die Verbindung in der Hitze reichlich, dagegen kaum in der Kälte löst. Schmp. 153° , der sich bei weiterem Umkrystallisiren ebenso wenig wie die Farbe ändert. Ausbeute: 3.1 g = ca. 81 pCt.

Löslich in heissem Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, sehr leicht in Pyridin, schwer in Benzol und nicht in Ligroin. Aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther krystallisirt das Osazou in feinen, sehr langen Nadeln, die hellgelb sind und einige Grade höher ($158-160^{\circ}$) als die gelbrothe, aus Alkohol erhaltliche Verbindung schmelzen.

0.1806 g Sbst.: 0.4119 g CO_2 , 0.1106 g H_2O . — 0.1622 g Sbst.: 21.0 ccm N (17° , 744 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. C 62.18, H 6.74, N 14.51.

Gef. » 62.20, » 6.80, » 14.75.

Die Substanz ist optisch activ. Im Pyridin-Alkohol-Gemisch ¹⁾ zeigen 0.20 g Sbst.: $+1^{\circ}40'$.

Die Identität dieses Fructose-Methyl-phenyl-osazons mit E. Fischer's Oson-Verbindung folgt aus der Uebereinstimmung der Löslichkeit, des Schmelzpunkts und des optischen Drehungsvermögens, wie an einem Präparat aus *d*-Glucoson besonders festgestellt wurde.

Mit Glucose, Mannose, Chitosamin-Chlorhydrat oder -Bromhydrat konnte die Verbindung auch unter den verschiedensten Bedingungen nicht erhalten werden.

d-Fructose-Benzyl-phenyl-osazon.

Man löst 1.8 g Fructose in wenig Wasser, fügt 6 g Benzylphenylhydrazin, 4.0 ccm Essigsäure von 50 pCt. und soviel Alkohol hinzu, dass bei gelindem Erwärmen klare Lösung erfolgt. Bei Zimmertemperatur senkt sich nach einigen Stunden ein schweres Oel zu Boden, das innerhalb 12 Stunden zu einer halbfesten Masse verfilzter Nadelchen erstarrt. Man saugt dieselben ab, trocknet an der Luft, löst in sehr wenig Pyridin, fällt mit viel Ligroin, krystallisirt aus 60-procentigem Alkohol um und wäscht den ausgeschiedenen Krystallbrei erst mit absolutem Alkohol und dann mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, bis der Rückstand hellgelb ist. Die Ausbeute beträgt nur 0.5–0.8 g, da die Hauptmenge verharzt. Schmp. 190° .

¹⁾ Diese Berichte 32, 3384 [1899].

Das Osazon, das in unreinem Zustande grosse Neigung besitzt, sich aus organischen Solventien gelatinös abzuscheiden, löst sich in heissem Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, sehr leicht in Pyridin, wenig in kaltem Alkohol und Wasser.

0.1962 g Sbst.: 18.2 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{32}H_{34}N_4O_4$. Ber. N 10.41. Gef. N 10.60.

Im Pyridin-Alkohol-Gemisch zeigen 0.20 g Substanz eine Drehung: $= -1^\circ 32'$.

d-Fructose-Diphenyl-osazon

entsteht ähnlich wie das Benzyl-phenylosazon aus 1.8 g Lävulose, 5.6 g Diphenylhydrazin und der nöthigen Menge Essigsäure in wässrig-alkoholischer Lösung. Das beim Stehen ausgeschiedene Oel krystallisirt nicht von selbst, langsam aber bei längerem Verweilen in einer Kältemischung. Die Reinigung erfolgt wie beim Benzylphenylosazon, dem diese Verbindung auch in den Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich ist. Die Ausbeute an reiner Substanz ist nur $=$ ca. 0.5 g. Schmp. 167°.

0.1802 g Sbst.: 17.4 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{30}H_{30}N_4O_4$. Ber. N 10.98. Gef. N 11.00.

d-Arabinoketose-Methyl-phenyl-osazon.

Jüngst hat Vongerichten¹⁾ unter den Spaltungsproducten des Glucosids Apiin neben Traubenzucker eine Ketopentose, die Apiose, aufgefunden, deren Constitution noch nicht ermittelt ist. Synthetisch sind Ketopentosen bisher nicht erhalten. Unzweifelhaft entstehen sie aber durch Oxydation von Alkoholen der Fünf-kohlenstoffzuckerreihe, den Pentiten²⁾; doch hat es bisher an einer geeigneten Methode zu ihrer Isolirung gefehlt.

Aus den Oxydationsproducten des Arabits lässt sich die Ketose leicht in Form ihres Methylphenylosazons abscheiden; die Oxydation wurde nach einer von Fenton und Jackson³⁾ für Glycerin und Mannit gegebenen Vorschrift ausgeführt.

22.8 g *d*-Arabit⁴⁾ werden in 125 ccm Wasser gelöst und mit 5.1 g Wasserstoffsuperoxyd (17.0 ccm der 30 procentigen Lösung) versetzt. Zu der eisgekühlten Flüssigkeit wird unter kräftigem Rühren tropfenweise eine concentrirte wässrige Lösung von 12 g Ferrosulfat gefügt und das Gemisch bis zum Verschwinden der Wasserstoffsuperoxyd-Reaction (ca. 1 Stunde) bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

¹⁾ Vongerichten, Ann. d. Chem. 318, 121 [1901].

²⁾ Neuberg, Ztschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 51, 271 [1901].

³⁾ Fenton und Jackson, Journ. Chem. Soc. 65, 899 [1894] und 75, 1 [1899].

⁴⁾ O. Ruff, diese Ber. 32, 555 [1899].

Dann neutralisirt man die schwach saure Flüssigkeit durch Schütteln mit Baryumcarbonat, filtrirt und dampft im Vacuum bei 40° zum dicken Syrup ein, der so oft mit Alkohol von 96 pCt. ausgekocht wird, als noch reducirende Substanz in Lösung geht.

Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden zum Sieden erhitzt und mit Knochenkohle geklärt, sie zeigen dann ein Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung entsprechend einem Gehalt von ca. 6 g Arabinose.

Die alkoholische Zuckerlösung wird dann auf ca. 50 ccm eingedampft und mit 16.0 g Methylphenylhydrazin in der Kälte versetzt. Bei ruhigem Stehen scheidet sich innerhalb 24 Stunden eine kleine Menge weisser Nadeln (*d*-Arabinose-Methyl-phenylhydrazon?) ab; dieselben werden abgesaugt und das Filtrat nach Zusatz von 16 ccm Essigsäure von 50 pCt. eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei erfüllt sich die Flüssigkeit mit gelbrothen Flocken, und gleichzeitig scheidet sich ein rothbraunes Oel aus, das in einigen Stunden erstarrt und beim Reiben in Krystalle zerfällt. Flocken und Krystalle werden abgesaugt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und dann in wenig beissem Pyridin gelöst. Nach Zusatz von Ligroin bis zur Trübung, Schütteln mit Knochenkohle und Filtration scheiden sich orangerothe Nadeln ab (ca. 2.0 g). Dieselben erweichen (schnell erhitzt) bei 169° und schmelzen bei 172° unter Zersetzung. Umkrystallisiren aus Essigester oder Alkohol von 40 pCt. ändert den Schmelzpunkt nicht.

Die Substanz löst sich in beissem Alkohol, Essigester, Aceton und Benzol, sehr leicht in Pyridin, wenig in Chloroform und nicht in Petroläther und kaltem Wasser.

Der röthliche Farbenton der Verbindung macht die Bestimmung ihres optischen Drehungsvermögens unmöglich.

0.1635 g Sbst. (im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet): 23.1 ccm N (19°, 748 mm). — 0.2007 g Sbst. (im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet): 0.4772 g CO₂, 0.1227 g H₂O.

C₁₉H₂₄N₄O₃. Ber. C 64.04, H 6.74, N 15.73.

Gef. » 64.16, » 6.74, » 15.97.

Die Substanz ist demnach unzweifelhaft ein Methyl-phenylpentosazon. Ausdrücklich ist festgestellt, dass diese Verbindung nicht aus *d*-Arabinose erhalten werden kann. Damit ist die Existenz einer Ketopentose bewiesen, die zur Reihe des *d*-Arabits gehört.

Die Ketose muss der optische Antipode jenes Zuckers sein, dessen biochemische Bildung G. Bertrand¹⁾ bei der Einwirkung des *Sorbose-bacterium*s (*bact. xylium*) auf den *l*-Arabit beobachtete, aber bisher nicht weiter verfolgt hat.

¹⁾ G. Bertrand, Compt. rend. 126, 76 [1898]. Bull. soc. chim. [3] 19, 347 [1898].

Dioxyaceton-Methyl-phenyl-osazon.

Da mir reines Dioxyaceton nicht zur Verfügung stand, diente zur Darstellung des Methylphenylosazons ein »Glycerose«-Syrup, der nach E. Fischer und Tafel¹⁾ aus Bleiglycerat und Bromdampf bereitet war. 10 g dieses Productes, das nach der Titration rund zur Hälfte aus reducirender Substanz bestand, wurden mit 22 g Methylphenylhydrazin und 25 ccm absolutem Alkohol versetzt. Beim Stehen in der Kälte erfolgt innerhalb 24 Stunden keinerlei Ausscheidung. Nach Zusatz von 22 ccm Essigsäure von 50 pCt. färbt sich die Flüssigkeit sofort charakteristisch gelb, und bei 48-stündigem Stehen im Brutschrank bei 37° hat sich ein ziemlich reichlicher Niederschlag braunrother Krystalle abgeschieden. Dieselben müssen nach dieser Zeit abgesaugt werden, da sie sich sonst in ein schwarzes, zähes Oel verwandeln, aus dem keinerlei feste Producte mehr zu erhalten sind.

Die abgesaugten Krystalle werden zweimal aus 40-procentigem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie in gelblichen Nadeln (ca. 1.3 g) ausfallen; sie schmelzen bei 127—130° unter Gasentwicklung.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung sind die gleichen wie die der beschriebenen Methylphenylosazone; nach der Analyse ist die Substanz das gesuchte Dioxyaceton-methylphenylosazon.

0.1680 g Sbst.: 27.9 ccm N (15°, 742 mm).

$C_{17}H_{20}N_4O$. Ber. N 18.92. Gef. N 19.00.

Der dem Dioxyaceton isomere Glycerinaldehyd liefert mit Methylphenylhydrazin lediglich ein Hydrazon²⁾.

Sorbose-Methyl-phenyl-osazon

konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden. Bei dem Versuch, es genau wie die entsprechende Fruchtzucker Verbindung darzustellen, resultirte stets ein nicht krystallisirendes Oel.

Dasselbe wurde zur Reinigung zunächst mit verdünnter (10-procentiger) Essigsäure, dann mehrfach mit Wasser durch Decantiren gewaschen, und im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Der Syrup wurde dann in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, in der Siedehitze mit Knochenkohle entfärbt, und die erhaltene alkoholische Lösung in eine Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether gestellt. Dabei fällt das Osazon als gelbrothes Oel aus, das mehrfach durch kleine, im gleichen Kältegemisch gekühlte Mengen absoluten Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich im Vacuum getrocknet wurde. Die Analyse stimmt einigermassen auf die erwartete Verbindung:

¹⁾ E. Fischer und J. Tafel, diese Berichte 21, 2634 [1888].

²⁾ A. Wohl und C. Neuberg, Diese Berichte 33, 3100 [1900].

0.2130 g Sbst.: 0.4866 g CO₂, 0.1324 g H₂O. — 0.1632 g Sbst.: 21.3 ccm N (16°, 750 mm).

C₂₀H₂₆O₄N₄. Ber. C 62.18, H 6.74, N 14.51.
Gef. » 62.31, » 6.90, » 15.02.

Wie bereits betont, giebt Methylphenylhydrazin nur mit den Ketosen ein Osazon, während es mit den isomeren Aldosen allein Hydrazone erzeugt. Da einerseits die Letzteren häufig schwer löslich sind, anderseits die Osazonbildung nur in essigsaurer Lösung erfolgt, kann man Aldosen und Ketosen bisweilen nach einander mit diesem Reagens abscheiden. Das sei für einen practisch besonders häufigen Fall, für die Trennung der Lävulose von Mannose und Glucose, durchgeführt.

Aus einem Gemisch von Mannose und Lävulose, wie man es z. B. bei der Oxydation des *d*-Mannits erhält¹⁾, gelingt es leicht, die Mannose als Methylphenylhydrazon abzuscheiden, wenn man die neutrale Flüssigkeit mit einer aus der Titration²⁾ berechneten Menge Methylphenylhydrazin versetzt und durch Zusatz von Alkohol eine gleichmässige Mischung erzeugt. Beim Reiben und besonders bei schwachem Erwärmen beginnt alsbald die Ausscheidung des Mannosehydrazons, die bei 24-stündigem Stehen recht vollständig wird. Aus dem Filtrat erhält man nach Zusatz von Essigsäure, Erwärmen auf dem Wasserbade usw. ohne Mühe das Fructosazon.

In ähnlicher Weise kann man die Trennung von Frucht- und Trauben-Zucker erreichen; in diesem Falle muss man die alkoholische Lösung der Zucker, die neutral und nicht zu salzreich sein muss, mit dem Hydrazin langsam, d. h. etwa im Verlauf einer Stunde, auf dem Wasserbade einengen. Rührt man in den resultirenden Syrup einige Krystalle von reinem *d*-Glucose-Methyl-phenyl-hydrazon³⁾ ein, so erstarrt er innerhalb eines Tages, und das gebildete Traubenzuckerderivat kann nach Zusatz von absolutem Alkohol abgesaugt werden. Aus dem mit Essigsäure versetzten Filtrat kann dann in der angegebenen Weise das Methyl-phenyl-fructosazon dargestellt werden. —

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte, 20, 821 [1887]. ²⁾ auf Lävulose.

³⁾ *d* Glucose-methylphenylhydrazon, das A. van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn nicht erhielten (Rec. des trav. chim. des Pay-Bas 15, 228), entsteht leicht, wenn man statt in essigsaurer Lösung in wässrig-alkoholischer arbeitet. Der Syrup, der beim langsamen Verdampfen äquivalenter Mengen Traubenzucker (gelöst in Wasser) und Methylphenylhydrazin (gelöst in Alkohol) hinterbleibt, erstarrt beim Anrühren mit etwas absolutem Alkohol zu einem festen Krystallbrei, der aus 98-procentigem Alkohol umkrystallisirt wird.

Weisse langgestreckte Tafelchen vom Schmp. 130°.

0.1526 g Sbst.: 13.1 ccm N (15°, 756 mm).

C₁₃H₂₀O₅N₂. Ber. N 9.90. Gef. N 10.00.

Die Ueberführung der Lävulose in ihr charakteristisches Methylphenylosazon gelingt so leicht, dass diese Methode mit Vortheil zur Charakterisirung dieses Zuckers in den Producten des normalen und pathologischen Stoffwechsels dienen kann, wo sein Nachweis bislang mit grosser Unsicherheit behaftet war.

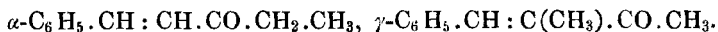
Ueber die Anwendung des Verfahrens auf physiologische Probleme und über einige kleine Modificationen, die durch die Besonderheit der in Betracht kommenden Materialien geboten sind, werde ich an anderer Stelle in Gemeinschaft mit H. Strauss berichten.

147. C. Harries und G. Hans Müller: Ueber die Condensation von Aethylmethylketon mit Benzaldehyd.

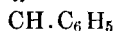
[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 12. Februar 1902.)

Während sich die Condensation von Aceton mit Benzaldehyd theoretisch nur in einem Sinne abspielen kann und auch in Wirklichkeit so verläuft¹⁾, lassen sich bei der Condensation von Aethylmethylketon mit Benzaldehyd mindestens zwei Producte voraussehen, welche durch Zusammentritt eines Moleküls Benzaldehyd mit einem Molekül Aethylmethylketon entstehen können.



Thatsächlich werden auch zwei von einander verschiedene Benzalproducte erhalten. Das eine entsteht fast quantitativ beim Schütteln von Benzaldehyd mit Aethylmethylketon und verdünnter Natronlauge, das andere beim Sättigen eines Gemisches der beiden Componenten mit Salzsäuregas. Eine ganz ähnliche Beobachtung haben vor Kurzem Guido Goldschmiedt und K. Krczmar²⁾ beim Phenylaceton gemacht. Sie haben mit Sicherheit nachgewiesen, dass dem alkalischen Benzalcondensationsproduct die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CO.CH:CH.C}_6\text{H}_5$, dem sauren dagegen die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C.CO.CH}_3$ zukommt.



Soeben ist eine Dissertation von E. Levinstein³⁾ erschienen, in welcher deren Verfasser den Beweis zu führen versucht hat, dass das Benzaläthylmethylketon, welches bei Gegenwart von Natronlauge entsteht, die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:C(CH}_3\text{).CO.CH}_3$ besitzt; die Bildung des isomeren Ketons in saurer Lösung ist nicht beobachtet

¹⁾ Claisen und Ponder, Ann. d. Chem. 223, 139.

²⁾ Monatshefte 22, 659 [1901].

³⁾ E. Levinstein, Inaug. Diss. Berlin, 29. Januar 1902.