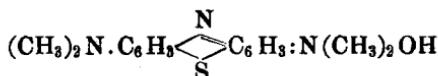
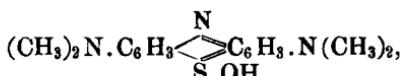


bestanden haben muss, während neuere, mit überschüssigem Silberoxyd gewonnene Producte Dimethylthionin darstellen; jedoch können derartige Differenzen nicht verwunderlich erscheinen, da die Intensität der Oxydation naturgemäß auf die Zahl der abgespaltenen Methylgruppen von Einfluss sein muss und da die Zersetzung der freien Ammoniumbase des Methylenblaus,



oder nach Kehrmann



zunächst, soweit keine Oxydationswirkung eintritt (unter vermutlicher Abspaltung von Methylalkohol), zum Trimethylthionin führen wird, das erst durch stärkere Oxydation weiter entmethylirt wird.

**285. W. Borsche und A. Fels: Ueber die Bildung ungesättigter Ketolactone aus  $\alpha, \beta$ -Diacetylcarbonsäureestern.**

[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. Mai 1906.)

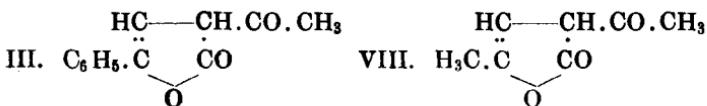
Vor längerer Zeit bereits hat Paal beobachtet, dass Phenacylacetessigester [I] bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge I.  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CH}_2.\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CO.CH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  II.  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{C.CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CO.CH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ ,

nicht nur verseift wird, sondern eine tiefergehende Veränderung erleidet. Er wird in das Kaliumsalz einer Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$  übergeführt, die ein Molekül Wasser weniger enthält als die erwartete Carbonsäure des Acetophenons,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , und deswegen von ihrem Entdecker als »Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure« bezeichnet wurde. Ihre Entstehung kann auf verschiedene Weise erklärt werden. Paal nahm an, dass die Wasserabspaltung zwischen dem Carbonyl des Acetophenonrestes und der benachbarten Methylengruppe stattgefunden habe, und betrachtete sie demgemäß als ein Derivat des Phenylacetylen, als Phenylacetylenacetessigsäure [II]<sup>1</sup>).

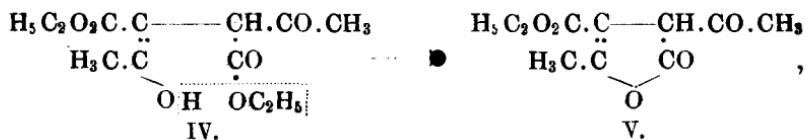
In Gemeinschaft mit Spannagel hat nun der Eine von uns gelegentlich anderer vom Phenacylacetessigester ausgehender Versuche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 914 [1884]; Habilitationsschrift [»Furfuran-, Thio-phen- und Pyrrol-Synthesen«], Würzburg 1890, S. 24.

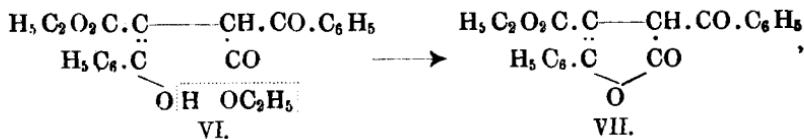
gefunden<sup>1)</sup>, dass die Paal'sche Säure resp. ihr Natriumsalz auch entsteht, wenn man den Ester in absolut-alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erhitzt, also unter Verhältnissen, unter denen eine Verseifung der Carboxylgruppe, wie sie Paal bei seiner Formulirung des Reactionsverlaufes voraussetzt, wenig wahrscheinlich ist. Auch die von uns beobachtete Bildung der Substanz beim Erhitzen des Phenacylacetessigesters für sich und ihr ganzes chemisches Verhalten schienen uns mit der Formel, die Paal ihr beilegt, nicht recht übereinzustimmen. Wir haben sie deswegen von neuem eingehend untersucht und sind dabei, auf Grund unserer eigenen Beobachtungen wie auch des früher von Paal gesammelten, experimentellen Materials, zu der Ueberzeugung gekommen, dass die Verbindung  $C_{12}H_{10}O_3$  nicht die Constitution einer Phenylacetylenacetessigsäure besitzt, sondern als ein ungesättigtes Ketolacton, als  $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ -phenyl- $\gamma$ -oxy- $\Delta\beta$ -butensäure-lacton [III] zu betrachten ist. Und zwar wurden wir zu dieser Ansicht



geführt einerseits durch das Verhalten des Diacetylbernsteinsäureesters [IV] und des Dibenzoylbernsteinsäureesters [VI] gegen alkoholische Kalilauge resp. Natriumäthylat, das völlig Paal's und unseren Beobachtungen am Phenacylacetessigester entspricht — aus ersterem entsteht dabei durch intramolekulare Alkoholabspaltung Isocarbopyrotritarsäureester [V]<sup>2)</sup>:



aus letzterem ein Ketolactoncarbonsäureester,  $C_{20}H_{16}O_5$  [VII]<sup>3)</sup>:



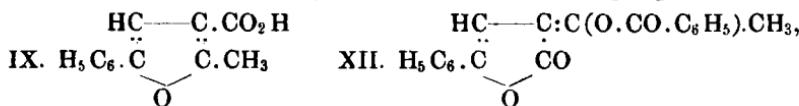
andererseits durch die weitgehende Uebereinstimmung, die die Verbindung  $C_{12}H_{10}O_3$  mit dem Isocarbopyrotritarsäureester und dem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung daraus hervorgehenden, eben-

<sup>1)</sup> Ann d. Chem. 331, 305 [1904]; Spannagel, Dissertation, Göttingen 1903.

<sup>2)</sup> Knorr, diese Berichte 22, 158 [1889]; 27, 1158 [1894].

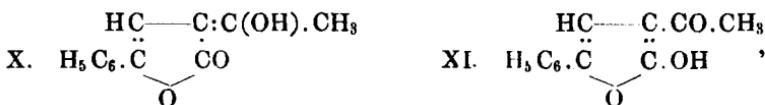
<sup>3)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 293, 85 [1896].

falls von Knorr entdeckten Acetylangelicalacton [VIII]<sup>1)</sup>, als dessen phenylirtes Analogon sie erscheint, in ihrem gesammten Verhalten zeigt. Sie besitzt nämlich wie dieses die Eigenschaften einer starken einbasischen Säure, giebt mit Eisenchloridlösung eine blaugrüne Farbenreaction, reducirt ammoniakalische Silberlösung kräftig schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren leicht in das isomere Furanderivat, die  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenylfuran- $\beta$ -carbonsäure [IX] umgelagert.



In einem Punkte allerdings unterscheidet sich, soweit wir haben feststellen können, unser Lacton wesentlich von der von Knorr untersuchten Methylverbindung: während Knorr das Acetylangelicalacton in zwei desmotropisomeren Modificationen, als Enol- und als Keto-Form, erhalten hat, scheint unser Ketolacton nur in einer Form beständig zu sein, und zwar, wie wir aus dem Vergleich seiner Eigenschaften mit den Angaben Knorr's über die beiden Acetylangelicalactone nehmen, in der Enolform. Es würde sich also in dieser Beziehung dem Isocarbopyrotritarsäureester anschliessen, den Knorr bisher ebenfalls nur in der Enolform hat isoliren können.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass für die Formulirung dieser Enolform zwei verschiedene Möglichkeiten in Frage kommen, eine Formel, bei der sich die Hydroxylgruppe in der Seitenkette befindet [X], und eine zweite, nach der das Lacton als ein

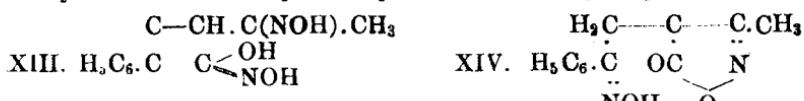


$\beta$ -acetylirtes  $\alpha$ -Oxyfuran [XI] erscheint. Unsere Versuchsergebnisse sprechen durchaus zu Gunsten der ersteren; irgend eine Thatsache, die sich besser mit Hülfe der Formel XI erklären liesse, haben wir bisher nicht auffinden können. Es ist uns weder gelungen, mit Benzaldehyd und Natronlauge ein Condensationsproduct zu erhalten, wie es sich aus einer derartig constituirten Verbindung ohne Schwierigkeit bilden sollte, noch haben wir in der Substanz, die beim Benzoyliren des Ketolactons in Pyridinlösung entsteht, das Vorhandensein eines Ketoncarbonyls nachweisen können. Allerdings reagirt das Benzoat mit Ketonreagentien, z. B. Phenylhydrazin, aber nur unter Abspaltung der Benzoylgruppe; und daraus ergiebt sich, dass es den Benzoësäure-

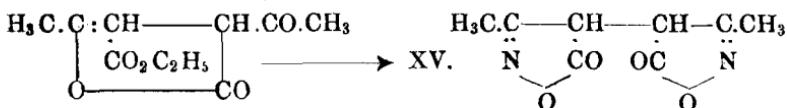
<sup>1)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 303, 140.

rest nicht an das Kernsauerstoffatom, sondern den Sauerstoff der Seitenkette gebunden enthält [XII].

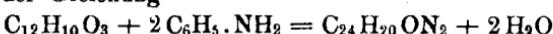
Wenn man die Verbindung  $C_{12}H_{10}O_3$  mit überschüssigem Hydroxylamin zusammenbringt, entsteht, indem zwei Moleküle davon mit einem Molekül Ketolacton unter Austritt von zwei Molekülen Wasser reagieren, ein Körper  $C_{12}H_{12}O_3N_2$  mit zugleich sauren und basischen Eigenschaften, der bereits von Paal dargestellt und als Phenyl-acetyl-enoximidoacetylacetohydroxamsäure [XIII] beschrieben



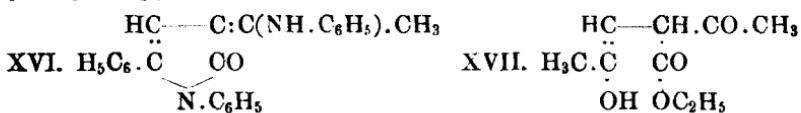
worden ist<sup>1)</sup>. Wir haben bei einer Wiederholung der Paal'schen Versuche seine experimentellen Angaben bestätigt gefunden, möchten sie aber in Uebereinstimmung mit unseren vorhergehenden theoretischen Erörterungen in anderer Weise deuten. Die Verbindung  $C_{12}H_{12}O_3N_2$  ist unserer Meinung nach als  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -phenacylsoxazolon-Oxim [XIV] zu betrachten, ihre Bildung aus dem Lacton ist in Parallelie zu setzen mit der Bildung des Bismethylisoxazolons [XV] aus Isocarbopyrotritarsäureester und Hydroxylamin, die von Knorr beobachtet worden ist<sup>2)</sup>:



Auch mit Anilin lässt sich unser Ketolacton, wie wir gelegentlich feststellten, leicht in Reaction bringen. Wir haben aber das dabei resultirende Product vorläufig nicht eingehender untersucht. Es bildet sich nach der Gleichung



und besitzt möglicherweise die Constitution eines  $\beta$ -Acetyl- $N$ ,  $\alpha$ -di-phenyl- $\alpha$ -pyrrolon-Anils [XVI].



Auf dieselbe Weise, wie aus dem Phenacylacetessigester,  $C_{14}H_{16}O_4$ , durch Alkoholabspaltung das Lacton  $C_{12}H_{10}O_3$  erhalten wird, sollte sich aus dem Acetonylacetessigester,  $C_9H_{14}O_4$  [XVII], das Knorr'sche Acetylangelicallacton darstellen lassen. Unsere zu diesem Zweck unternommenen Versuche blieben jedoch bisher ohne den gewünschten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2761 [1884]; Habilitationsschrift S. 27.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 162 [1889].

**PAGES MISSING 1813-1814**

die zuerst von Paal dargestellte  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenylfuran- $\beta$ -carbon-säure [IX] als krystallinischen Niederschlag. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin bildete sie weisse, glänzende Nadelchen vom Schmp. 181°. 0.1654 g Sbst.: 0.4325 g CO<sub>2</sub>, 0.0761 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.28, H 4.95.  
Gef. » 71.32, » 5.16.

Bei einem zweiten Versuch wurden 2.5 g Phenacyacetessigester zunächst eine Stunde lang auf 200° erhitzt, danach bei 15 mm Druck abdestillirt. Es resultirten 1.8 g Destillat, die, wie oben weiter verarbeitet, 0.15 g Lacton und 1.5 g Methylphenylfurancarbonsäureäthylester ergaben.

Die Lactonbildung erfolgt also beim Erhitzen des Phenacyacetessigesters, anders wie beim Diacetbernsäureester<sup>1)</sup>, nur in untergeordnetem Maasse, die Hauptmenge des Esters spaltet Wasser ab und geht in das Furanderivat über.

#### Eigenschaften und Verhalten<sup>2)</sup>.

Das Ketolacton, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, wird leicht von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform aufgenommen, schwer von Petroläther und Schwefelkohlenstoff, garnicht von Wasser. Umkristallisiert wird es am besten aus einer Mischung von Benzol und Petroläther; es scheidet sich daraus in fast farblosen, bei 112—113° schmelzenden Prismen ab. Aus verdünntem Alkohol wird es in wasserhaltigen Nadeln vom Schmp. 120° erhalten, die beim Aufbewahren im Vacuumexsiccatore allmählich in die wasserfreie Form übergehen. Unter stark verminderter Druck lässt es sich unzersetzt destilliren, das Destillat erstarrt sofort wieder krystallinisch und schmilzt bei 112.5°.

Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen zersetzt es sich, namentlich wenn es nicht sorgfältig gereinigt ist, in geringerem Maasse auch bei wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol, indem es in eine harzige, braune, nach Essigsäure riechende Masse übergeht.

Durch Erhitzen mit absolutem Alkohol im Einschmelzrohr wird es wieder in Phenacyacetessigsäureäthylester zurückverwandelt:

1 g Lacton wurde mit 5 ccm Alkohol zwei Stunden auf 200° erhitzt. Es entstand eine rothbraune Lösung, die beim Eindunsten ein dunkelgefärbtes Oel hinterliess. Dieses wurde mit verdünntem Alkohol aufgenommen, und zum Nachweis des rückgebildeten Phenacyacetessigesters Semicarbazidchlorhydrat (0.6 g) und Natriumacetatlösung hinzugefügt. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung feiner, farbloser Nadelchen (Ausbeute circa 1 g), die nach dem Umkristallisieren aus heissem Alkohol bei 254.5° schmolzen und in jeder Beziehung mit dem von Borsche und Spannagel erhaltenen Condens-

<sup>1)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 303, 135 [1898].

<sup>2)</sup> cf. dazu auch Paal, diese Berichte 17, 914, 2762 [1884]. Habilitationsschrift S. 24—29.

sationsproduct aus Phenacyacetessigester und Semicarbazid<sup>1)</sup> übereinstimmten. Das charakteristische Semicarbazon des Lactons liess sich daneben nicht auffinden, es war also bei der Reaction nichts davon unverändert geblieben.

Ammoniakalische Silberlösung wird durch das Lacton schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan reducirt. Mit einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid giebt es zuerst eine tiefgrüne Färbung, die aber beim Stehen bald in Roth übergeht.

Das Lacton  $C_{12}H_{10}O_3$  hat ferner stark saure Eigenschaften. Es röthet in verdünnt alkoholischer Lösung Lackmus, und löst sich nicht nur in Aetzalkalien und in wässrigem Ammoniak, sondern auch in Alkalicarbonaten. Aus seinen alkalischen Lösungen wird es durch Einleiten von Kohlensäure nur zum Theil ausgefällt. Einen Uebergang in die Ketoform, wie ihn Knorr unter diesen Umständen bei der Enolform des Acetylangelicalactons beobachtete<sup>2)</sup>, haben wir dadurch nicht erreichen können:

5 g reines Natriumsalz des Lactons wurden in 500 ccm Wasser gelöst, filtrirt und ein kräftiger Kohlensäurestrom eingeleitet. Es schied sich allmählich ein gelblichweisser, krystallinischer Niederschlag ab; als nach einigen Stunden seine Menge nicht mehr zunahm, wurde er abfiltrirt; es waren 1.2 g, die sich durch ihren Schmp. (113°) und sonstige Eigenschaften als unveränderte Enolform des Lactons erwiesen. Aus dem Filtrat davon wurde durch verdünnte Salpetersäure der Rest des Lactons, ebenfalls in der Enolform, gefällt.

Durch halbstündiges Kochen mit 2-prozentiger Natronlauge wird das Lacton nicht verändert. Seine Alkalosalze sind der Formel  $C_{12}H_9O_3Me$  entsprechend zusammengesetzt (Paal), werden also in normaler Weise durch Ersatz des sauren Wasserstoffatoms und nicht unter Sprengung des Lactonringes gebildet.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird das Lacton rasch in Methylphenylfurancarbonsäure umgelagert, die durch Kohlensäureabspaltung z. Th. weiter in Methylphenylfuran übergeht [Paal]. Es addirt in Eisessiglösung zwei Atome Brom (Paal). Mit Phenylisocyanat konnte es weder durch mehrtägiges Stehen bei Zimmertemperatur, noch durch mehrstündigtes Erhitzen auf 100° in Reaction gebracht werden. Ebenso wenig gelang uns, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, es mit Benzaldehyd zu einer Benzylidenverbindung zu condensiren:

2 g Lacton wurden in 200 ccm 1-prozentiger Kalilauge gelöst, 2 g Benzaldehyd und Alkohol zugesetzt, bis eine homogene Lösung entstanden war, und 5 Tage sich selbst überlassen. Dann wurden die neutralen Producte mit Aether extrahirt und angesäuert und dabei das Lacton quantitativ und unverändert zurück erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 331, 312 [1904]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 303, 139 [1889].

Lacton  $C_{12}H_{10}O_3$  und Benzoylchlorid: *O*-Benzoat des Lactons [XII].

4 g Lacton wurden in 40 g Pyridin gelöst und unter Kühlung und Umschütteln 2.8 g Benzoylchlorid dazu getropft. Die Mischung blieb einige Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde in einen Ueberschuss eiskalter, verdünnter Schwefelsäure eingetragen, abgesaugt, mit Wasser und Natriumcarbonatlösung ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Das Benzoat schied sich daraus in langen, seidenglänzenden Nadeln von rosenrother Farbe ab, die auch durch anhaltendes Erwärmen mit Thierkohle nicht farblos erhalten werden konnten und bei 160—161° schmolzen.

0.1331 g Sbst.: 0.3630 g  $CO_2$ , 0.0575 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{14}O_4$ . Ber. C 74.48, H 4.61.

Gef. • 74.38, » 4.83.

Um die Stellung der Benzoylgruppe nachzuweisen, erwärmen wir 1 g des Benzoats, in der eben hinreichenden Menge Alkohol gelöst, mit 0.4 g Phenylhydrazin eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Beim Verdunsten des Alkohols schieden sich goldgelbe Nadelchen ab, die sich nach dem Umkristallisiren mit dem weiter unten beschriebenen Phenylhydrazen des Lactons identisch erwiesen.

0.1523 g Sbst.: 12.45 ccm N (12°, 748.5 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ . Ber. N 9.59. Gef. N 9.56.

Die Condensation war also unter Abspaltung der Benzoylgruppe erfolgt, die demnach mit dem eliminierten Sauerstoffatom verbunden war.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Lacton,  $C_{12}H_{10}O_3$ <sup>1)</sup>.

Wenn man das Lacton in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin zusammenbringt, scheiden sich zunächst fast farblose, schwer lösliche Krystalle ab. Sie sind ihrem Stickstoffgehalt nach als Phenylhydrazinsalz des Lactons aufzufassen.

1 g Lacton wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und 1 g Phenylhydrazin hinzugefügt. Nach einer Stunde wurden die gebildeten Krystalle abfiltrirt, mit etwas Äther gewaschen, und, da sie sich aus Alkohol nur in kleinen Mengen unzersetzt umkristallisiren liessen, sogleich analysirt. Sie schmolzen bei 110—111°.

0.1786 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ . Ber. N 9.03. Gef. N 9.18.

Wird dieses primäre Product mit etwas Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, bis es völlig in Lösung gegangen ist, so krystallisiert beim Erkalten der Flüssigkeit ein neuer Körper aus, das durch Wasserabspaltung entstandene normale Monophenylhydrazen,  $C_{12}H_{10}O_2:N.NH.C_6H_5$ . Es lässt sich bei einiger Vorsicht unzersetzt aus Methylalkohol umkristallisiren und bildet dann goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 168°.

<sup>1)</sup> Spannagel, Dissertation S. 37 (Göttingen 1903); cf. Paal, diese Berichte 17, 2762 [1884], Habilitationsschrift S. 28 [1890].

0.1256 g Sbst.: 0.3410 g CO<sub>2</sub>, 0.0616 g H<sub>2</sub>O. — 0.1178 g Sbst.: 10.5 ccm N (22°, 743 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.97, H 5.47, N 9.58.  
Gef. » 74.04, » 5.48, » 9.81.

Auch das Phenylhydrazon, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, ist eine ziemlich veränderliche Substanz. Bei längerem Stehen in alkoholischer Lösung, schneller noch beim Erwärmen derselben, verwandelt es sich vollständig in einen rothen Körper, der bei 233—238° schmilzt, aber nicht frei von harzigen Beimengungen erhalten werden konnte und darum nicht näher untersucht wurde.

Semicarbazone des Lactons, C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>:N.NH.CO.NH<sub>2</sub>.

4 g Lacton wurden in kaltem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat (2.3 g) und Natriumacetat (2.7 g) in wässriger Lösung versetzt. Das Condensationsproduct fiel nach und nach in schwefelgelben, kristallinischen Flocken aus. Es ist unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol. Nach zweimaligem Umkristallisiren daraus schmolz es bei 264° unter Zersetzung.

0.1372 g Sbst.: 0.3006 g CO<sub>2</sub>, 0.0617 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 60.18, H 5.05.  
Gef. » 59.75, » 5.02.

$\gamma$ -Methyl- $\beta$ -phenacylisoxazolon-Oxim, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> [XIV].

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte im Anschluss an die Vorschrift von Paal<sup>1)</sup>. Wir erhielten sie seinen Angaben gemäss aus Alkohol in schwach gelblichen, glänzenden Blättchen. Sie schmolzen unter starker Gasentwickelung um 170°, nachdem schon von 150° an eine langsame Zersetzung begonnen hatte.

0.1193 g Sbst.: 0.2724 g CO<sub>2</sub>, 0.0589 g H<sub>2</sub>O. — 0.1387 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 747 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.02, H 5.21, N 12.09.  
Gef. » 62.27, » 5.22, » 11.98.

$\beta$ -Acetyl-*N*, $\alpha$ -diphenyl- $\alpha$ -pyrrolon-Anil, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> [XVI]<sup>2)</sup>.

1 g Lacton wird mit 5 ccm Anilin 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Wird die Flüssigkeit dann in verdünnte Essigsäure eingegossen, so scheidet sich ein dunkelgefärbter Niederschlag ab, der aus Methylalkohol in glänzenden, grünlich-gelben Nadeln und Prismen vom Schmp. 111° krystallisiert.

0.1692 g Sbst.: 0.5078 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O. — 0.1258 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 742 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 81.81, H 5.68, N 7.95.  
Gef. » 81.85, » 5.75, » 8.29.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2761 [1884]. <sup>2)</sup> cf. Spannagel, Dissert. S. 39.