

Weise gewonnen wie es beim Conhydrin in der vorangehenden Abhandlung beschrieben wurde. Das Chlorhydrat schmolz bei 220—221°, ebenso wie *d*-Coniinchlorhydrat; die daraus frei gemachte Base zeigte den Sdp. 164.5—165.5° und $d_4^{15} = 0.8484$; $d_4^{20} = 0.846$; Coniin $d_4^{20} = 0.845$; der Drehungswinkel wurde zu $[\alpha]_D = +15.3^\circ$ gefunden. Das Platinsalz zeigte den Schmp. 175—176°, also genau wie das *d*-Coniinchloroplatinat, und ebenso schmolz das *d*-Bitartrat bei 56° wie *d*-Coniin-*d*-bitartrat. Somit ist das Pseudoconhydrin ein Oxyconiin, das sich vom *d*-Coniin ableitet, während sich Conhydrin vom *l*-Coniin herleitet. Im ersten steht die Hydroxylgruppe in dem Ringe, im letzteren in der Seitenkette. Die Versuche zur Konstitutionsbestimmung des Pseudoconhydrins werden fortgesetzt. Ebenso werden wir den Mandelsäureester des *N*-methylierten Pseudoconhydrins darstellen, um sein physiologisches Verhalten zu prüfen. Steht die Hydroxylgruppe in γ -Stellung, so kann man möglicherweise ebenso wie bei den Tropeinen und bei den *N*-Methyl-vinyl-diacetonalkamin-Derivaten mydriatische Wirkung erzielen.

12. Karl Löffler und Fritz Stietzel: Über γ -Picolyl-alkin, γ -Pipecolyl-alkin und Chinuclidin.

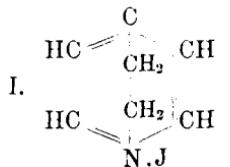
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1908.)

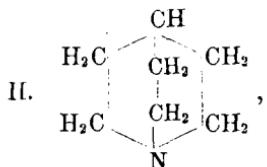
Koenigs und Happe¹⁾ hatten beobachtet, daß γ -Picolin von den beiden anderen Methylpyridinen und von den Lutidinen durch das Bestreben ausgezeichnet ist, schon bei 100° sehr leicht drei Mol. Formaldehyd anzulagern, so daß es vollständig in das Trimethylol-Derivat übergeht. Dagegen addiert α -Picolin bekanntlich noch bei 120° nur ein Mol. Formaldehyd und bildet α -Picolylalkin, wie Ladenburg gezeigt hat. Es war anzunehmen, daß auch bei der Bildung des Trimethylolderivats als Zwischenprodukt ein entsprechendes γ -Picolylalkin entsteht; nur galt es, die Kondensation zwischen γ -Picolin und Formaldehyd so zu regeln, daß auch hier nur ein Mol. Formaldehyd angelagert und so γ -Picolyl-alkin gebildet würde. Es gelang in der Tat, diesen Körper in der weiter unten beschriebenen Weise darzustellen. Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure wurde die Hydroxylgruppe durch Jod ersetzt und so ein Jodid gebildet, das

¹⁾ Koenigs und Happe, diese Berichte 36, 2909 [1903].

im freien Zustande eine intramolekulare Umlagerung in ein Pyridiniumjodid erleidet, die der eine¹⁾ von uns in analoger Weise bei den entsprechenden Verbindungen der α -Reihe beobachtet hatte:



Das γ -Picolylalkin konnte nach der Ladenburgschen Reduktionsmethode in γ -Pipecolyl-alkin übergeführt werden, aus welchem durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure das Jodid dargestellt wurde. In gleicher Weise, wie die in der α -ständigen Seitenkette halogenierten Piperidine durch Einwirkung von Alkalien in bicyclische Basen (Conidine) übergehen, bildet auch das γ -Pipecolyl-derivat ein intramolekulares Umlagerungsprodukt, das Chinuclidin:



von welchem ein Derivat, das » β -Äthyl-chinuclidin« in analoger Weise bereits von Koenigs²⁾ dargestellt worden ist. Aus den Arbeiten des letzteren Forschers geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, daß das Chinuclidin der Merochinenehälfte des Chininmoleküls zugrunde liegt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des γ -Picolylalkins, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.OH$.

Während Happe³⁾ zur Darstellung seines Trimethylolderivats das technische β -Picolin verwendet hat, welches nur ca. 10 % γ -Picolin enthält, wurde zur vorliegenden Arbeit γ -Picolin verwandt, das aus dem β -Picolin nach dem vorzüglichen Verfahren von Ahrens dargestellt worden war. Da reinstes β -Picolin (Quecksilbersalz Schmp. 128—129°) nur unter beträchtlichen Verlusten erhalten werden kann, so wurde die Hauptmenge aus dem zweimal umkristallisierten Quecksilbersalz (Schmp. 125—131°) dargestellt. Ein Versuch ergab, daß das so erhaltene γ -Picolin dasselbe Kondensationsprodukt liefert wie das reinst.

¹⁾ Löffler, diese Berichte **37**, 161 [1904].

²⁾ Koenigs, diese Berichte **35**, 1849 [1902].

³⁾ Happe, Dissertation, München 1903; diese Berichte **36**, 2910 [1903].

Das schon erwähnte Bestreben des γ -Picolins, gleich drei Moleküle Formaldehyd anzulagern, gestaltete die Darstellung des Alkins sehr schwierig. Die an anderer Stelle¹⁾ ausführlicher beschriebenen verschiedenen Vorversuche sollen hier nicht näher besprochen werden, sondern lediglich das endgültig befriedigende und angewandte Verfahren. In all den anderen Fällen, in denen 40-proz. Formaldehydlösung verwendet worden war, hatte sich immer mehr oder weniger neben Monomethylol- auch Tri- und Dimethylolderivat gebildet, was die Reindarstellung sehr erschwerte.

Als nunmehr statt einer 40-proz. eine 20-proz. Formaldehydlösung verwendet wurde, verlief die Kondensation endlich befriedigend, und es entstand fast nur Monomethyloderivat.

125 g γ -Picolin wurden mit der auf ein Molekül berechneten Menge 20-prozentiger Formaldehydlösung 20 Stunden auf 135—140° erhitzt.

Der wasserklare Röhreninhalt wurde durch Wasserdampfdestillation vom γ -Picolin befreit und bei 50° im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende klare, gelbliche Sirup wurde diesmal auch bei längerem Stehen nicht fest und war bereits fast reines γ -Picolylalkin. Er konnte durch das Pikrat leicht völlig gereinigt werden.

Das in absolut-alkoholischer Lösung gefällte Pikrat enthielt keine Spur Öl (Pikrat des Dimethylolderivats) und auch das früher stets auftretende, viel bessere Pikrat des Trimethylolderivats fehlte nunmehr. Der Schmelzpunkt des rohen Pikrats lag bei 118—120°; nach einmaligem Umkrystallisieren stieg derselbe auf 122—123° und änderte sich nicht mehr. Das Pikrat ist in Aceton leicht, in Wasser und heißem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol, Äther und Essigester sehr schwer löslich. Aus allen Lösungsmitteln krystallisiert es in Form derber, dunkelgelber Krystalle, die in reinem Zustande ihre Farbe an der Luft nicht ändern, unrein aber bald braun werden.

$C_{13}H_{12}O_8N_4$. Ber. N 16.08. Gef. N 15.92.

Das so erhaltene Pikrat (70 g) wurden mit 20-proz. Salzsäure zerlegt und die Pikrinsäure durch Absaugen und nachfolgendes Ausschütteln mit Äther entfernt. Mit Kaliumcarbonat wurde die Base in Freiheit gesetzt und mit Chloroform aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde das Chloroform verdampft und die Base im Vakuum destilliert. Das Quecksilber stieg sofort auf 125° und bis auf einen minimalen Rest ging alles konstant bei 125—126° bei 15 mm über. Das so gewonnene γ -Picolyl-alkin ist ein farbloser Sirup vom spez. Gewicht $d_4^{15} = 1.1016$.

¹⁾ Fritz Stietzel, Dissertation, Breslau 1908.

C_7H_9ON . Ber. C 68.22, H 7.38.
Gef. » 68.22, » 7.32.

Das Platinsalz ist in Wasser leicht löslich und schied sich daher erst nach starkem Einengen der Lösung im Vakuumexsiccator aus, wobei man sehr schön ausgebildete Tafeln erhält. In Alkohol ist das Platinsalz ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in winzigen Nadelchen. Schmp. 164° unter Schäumen.

$(C_7H_9ON \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Ber. Pt 29.72. Gef. Pt 29.81.

Das Goldsalz ist gleichfalls in Wasser ziemlich leicht löslich: es krystallisiert aus der sehr eingeengten, stark salzauren Lösung in palmwedelartig angeordneten Nadeln, die bei 124—125° schmelzen.

$(C_7H_9ON \cdot HCl)_2 AuCl_3$. Ber. Au 42.57. Gef. Au 42.29.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf γ -Picolyl-alkin.

5 g γ -Picolylalkin wurden mit 30 g 70-proz. Jodwasserstoffsäure und 2 g rotem Phosphor 8 Stunden im Bombenrohr erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich nur geringer Druck. Der Inhalt wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und sodann unter starker Kühlung mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung versetzt, wobei sich das Öl in schweren Tropfen zu Boden setzte. Diese wurden mit Äther aufgenommen und die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Schon nach wenigen Minuten begann sich die Lösung stark zu trüben, die erwartete Umlagerung zur Pyridoniumverbindung begann also anscheinend schon! Es wurde daher nur $\frac{1}{2}$ Stunde getrocknet. Ein Teil der nunmehr bis zur Undurchsichtigkeit getrübten Lösung wurde filtriert und zu dem fast klaren Filtrat alkoholische Pikrinsäurelösung gegeben. Erst nach einiger Zeit krystallisierte das Pikrat in kleinen gelben Nadeln aus, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 108—110° zeigten. Beim langsamen Verdunsten einer Benzollösung im Vakuum wurde der Körper in fast zentimeterlangen, sehr dicken Spießen von auf-auffälligem Lichtbrechungsvermögen erhalten. Das Pikrat wurde mit Salzsäure zerlegt und das salzaure Salz der Jodbasis durch zweimaliges Erwärmen mit Silberchlorid in das Chlorhydrat der Chlorbasis, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl \cdot HCl$, übergeführt und aus diesem das Platinsalz durch Zusatz von Platinchlorid dargestellt. Es krystallisierte in hell-gelben Nadelchen (im Gegensatz zu dem weiter unten beschriebenen amorphen Platinsalz des Chinuclidinchlorides). Schmp. 147—148°.

$(C_7H_8NCl \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Ber. Pt 22.25. Gef. Pt 22.36.

Der Rest der ätherischen Lösung wurde im Vakuum eingedampft, wobei die freie Jodbasis als gelbliches Öl von durchdringendem Geruch zurückbleibt. Da sich diese Base ebenso wie das entsprechende Jodid des α -Picolylalkins beim Erwärmen in die isomere Pyridoniumverbindung umlagert, konnte sie nicht destilliert werden.

Umlagerung der freien Jodbase in ein Pyridoniumjodid.
Chinuclidinjodid (Formel I, S. 125).

Beim schwachen Erwärmen der Jodbase in einem Röhrchen entstand sofort eine Trübung, und obgleich nicht weiter erwärmt wurde, verwandelte sich das Öl innerhalb einer Minute in eine harte weiße Masse, wobei starke Erhitzung auftrat. Der Körper war in seinen Eigenschaften völlig verschieden von der Jodbase, mit der er, wie die Analyse zeigt, isomer ist. In Äther war er im Gegensatz zu der Jodbase unlöslich, in Alkohol schwer, in Wasser aber leicht löslich. Mit Silbernitrat gab das in Wasser gelöste Umlagerungsprodukt momentan eine käsige Fällung von Silberjodid. Der Körper hatte also die Eigenschaften eines jodwasserstoffsäuren Salzes. Er wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und fiel daraus als weißes, scheinbar amorphes Pulver aus, das aber, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, aus kleinen Krystallen bestand. Die Löslichkeit in Wasser, sowohl wie in Alkohol war geringer als die der entsprechenden α -Verbindung. Schmp. 216—218° unter Bräunung.

$C_7H_8N\cdot J$. Ber. C 36.06, H 3.50.

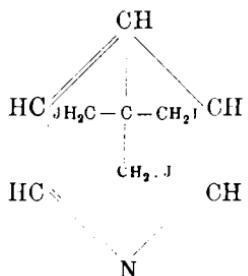
Gef. » 36.18, » 3.86.

Das Chinuclidinchlorid wurde durch zweimaliges Digerieren des in Wasser gelösten Jodides mit Silberchlorid auf dem Wasserbade erhalten. Es zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Jodid und besaß ebenfalls geringes Krystallisierungsvermögen; doch waren beim vorsichtigen Verdunsten der wäßrigen Lösung kleine spießige Krystalle zu erhalten.

Das Platinsalz fiel aus der wäßrigen Lösung des Chlorides auf Zusatz von Platinchlorid sofort als voluminöse, fleischfarbene Masse aus. In Wasser war das Salz äußerst schwer löslich. Gegen 300° zersetzte es sich ohne zu schmelzen.

$(C_7H_8N\cdot Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.38. Gef. 31.10, 31.22.

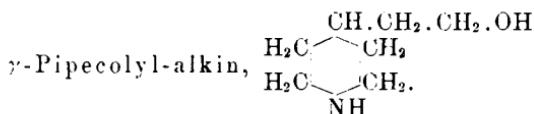
Versuch einer Umlagerung
des Trijodhydrins



Das Monojodhydrin hatte sich also außerordentlich leicht umgelagert. Es schien nun sehr interessant festzustellen, ob das aus dem Trimethylol-derivat durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure entstehende Trijodhydrin dieser Umwandlung auch noch fähig ist, oder ob dieser Vor-

gang hier auf sterische Hindernisse stößt. Das nötige Trijodhydriu wurde aus dem bei der γ -Picolylalkin-Darstellung als Nebenprodukt erhaltenen Trimethylolderivat nach Happes¹⁾ Angaben dargestellt. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigte es den von Königs und Happe angegebenen Schmelzpunkt 136°.

Da von vornherein anzunehmen war, daß die Umlagerung nur schwierig vor sich gehen würde, so wurden 5 g Trijodhydrin 10 Stunden in ziemlich konzentrierter Lösung im Bombenrohr auf 140—150° erhitzt. Auf Zusatz von Äther fiel sofort ein käsiger Niederschlag aus, der aus Chloroform umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt war 136°, also gleich dem des unveränderten Jodids. Auch die übrigen Eigenschaften stimmten überein, so daß man schließen muß, daß hier sterische Hindernisse eine intramolekulare Umlagerung verhindern.



14 g reines γ -Picolylalkin wurden in zwei Portionen der Ladenburgschen Reduktion unterworfen. Das Alkin wurde in 100 ccm absolutem, heißem Alkohol gelöst und in starkem Strahl auf das erhitzte Natrium fließen gelassen.

Nach Beendigung der Reaktion wurde mit dem halben Volum Wasser verdünnt, der Alkohol abdestilliert und hierauf die Base der alkalischen Flüssigkeit durch Schütteln mit Äther entzogen. Dieser Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure die Base entzogen, wodurch Kohlenwasserstoffe und andere nicht basische Stoffe, die immer bei der Reduktion durch teilweise stattfindende Zersetzung eustehen, im Äther verbleiben. Jetzt wurde die Base mit Kaliumcarbonat abgeschieden, mit Äther ausgeschüttelt und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein braunes, basisches Öl zurück, das der Vakuumdestillation unterworfen wurde. Es ging bei $120-125^\circ$ und 15 mm Druck über. Bei gewöhnlichem Druck destilliert, sott die Base bei $227-228^\circ$. Ausbeute 80 %.

$C_7H_{15}ON$. Ber. C 65.05, H 11.73.

Gef. » 65,43, » 12,00.

Die Base ist ein farbloser Sirup vom spez. Gew. $d_4^{15} = 1.0059$; sie besitzt einen intensiven Spermageruch.

Das Goldsalz wurde beim langsam Verdunsten der wässrigen Lösung in großen, derben Krystallen, anderenfalls in Büscheln erhalten. Im Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Es schmolz nicht sehr scharf bei 108—110°.

(C₇H₁₅ON, HCP AuCl₃, Ber. Au 42.05, Gef. Au 41.89,

¹⁾ Happe, Dissertation München 1903.

Das Pikrat ist ein Öl; auch das Platinsalz kann nur schwer kry-stallisiert erhalten werden.

Ersatz des Hydroxyls im γ -Pipocolylalkin durch Jod.

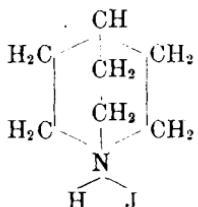
7—8 g γ -Pipocolylalkin wurden mit 100 g 70-prozentiger Jod-wasserstoffsäure und 7 g rotem Phosphor 9 Stunden im Bombenofen auf 130—135° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit $\frac{1}{3}$ seines Volu-mens Wasser verdünnt, wodurch eine vollkommen klare Lösung ent-stand. Nach wenigen Minuten begannen sich aus der Lösung Nadel-chchen abzuscheiden, die nach der Analyse das jodwasserstoffsäure Salz der gewünschten Jodbasis waren. Die Abscheidung der Nadelchen wurde durch Einstellen in eine Kältemischung befördert, wodurch schließlich 12 g dieses Körpers sich abschieden. In heißem Wasser löste er sich mattrot und wurde zweimal daraus umkristallisiert. Die so erhaltenen rosaroten Nadeln behielten den Schmp. 158—159°.

$C_7H_{14}N\cdot J$. Ber. J 69.16. Gef. J 69.37.

Die aus dem Jodid in Freiheit gesetzte Base besaß einen wider-lichen, intensiven Heringsgeruch.

Umlagerung der Jodbasis in jodwasserstoffsäures
Chinuclidin.

Das gereinigte jodwasserstoffsäure Jodid (10 g) wurde unter sorg-fältiger Kühlung mit Soda versetzt, wobei sich die Lösung sogleich milchig trübte. Es wurde soviel Soda zugesetzt, als sich in der Kälte löste und sodann einigemale mit Äther extrahiert; die Trübung ver-schwand schon beim ersten Ausschütteln; die Base ist somit nicht sehr schwer in Äther löslich. Die ätherische Lösung wurde mit wasser-freiem Glaubersalz getrocknet. Nach wenigen Minuten begann sich die Flüssigkeit zu trüben, und schon nach einer Stunde war sie un-durchsichtig geworden, ein Zeichen, daß die intramolekulare Umlage- rung bereits in der Kälte eintritt, und zwar in folgendem Sinne:



Später wurde die Umwandlung bei der Siedetemperatur des Äthers noch zwei Tage lang fortgeführt. Dabei schied sich auf dem Boden und an den Gefäßwandungen ein in Äther unlöslicher Sirup, das jod-wasserstoffsäure Chinuclidin, ab, das in Wasser leicht löslich war. Auf

Zusatz von Kalilauge schied sich daraus eine Base ab, die mit Äther extrahiert wurde. Auf Zusatz von kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung wurde ein Pikrat erhalten, das wie im folgenden gezeigt werden wird, das Pikrat des Chinuclidins war. Es krystallisierte in hellgelben, feinen Nadelchen, die das Aussehen der Coniceinpikrate besaßen.

Das Pikrat ist in Äther sehr schwer, in Alkohol schwer, in Aceton leicht löslich. Aus 10 g wasserstoffsaurem Jodid war nur 1 g Pikrat erhalten worden. Die Reaktion verläuft zum größten Teil in einer anderen Richtung, wahrscheinlich bimolekular.

Das Pikrat wurde mit Salzsäure zerlegt, die Pikrinsäure durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die Lösung durch Erwärmen von dem gelösten Äther befreit; dann mit Kali die Base abgeschieden und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde in einer langen, aber dünnen Röhre aufgefangen; in dieselbe wurden ca. 20 ccm destilliert, wobei sich keine Ölträpfchen abschieden. Erst nach Zusatz einer reichlichen Menge Kali begannen kleine Tröpfchen der Base in der Röhre emporzusteigen. Die Base wurde in ein kleines Röhrchen, das einige Körnchen Kali enthielt, pipettiert und auf kochendem Wasserbade in dem verschlossenen Röhrchen getrocknet. Das klare Öl hatte den bekannten Geruch nach Sperma und Ammoniak. Es erwies sich als jodfrei; ein Tropfen sehr verdünnter Permanganatlösung wurde nicht entfärbt; die Base ist daher gesättigt. Der Siedepunkt der Base wurde nach der Methode von Siwoloboff bestimmt und bei 140—141° gefunden. In Wasser, Alkohol und Äther ist die Base löslich. Das spezifische Gewicht ist $d_4^{23} = 0.9139$.

$C_7H_{13}N$. Ber. C 75.58, H 11.90.

Gef. » 75.64, » 12.46.

Aus dem Rest der Base wurde nun das Jodäthylat dargestellt zum Nachweis, daß jetzt tatsächlich eine tertiäre Base vorlag.

Zu der 24 Stunden über metallischem Natrium getrockneten ätherischen Lösung des Chinuclidins wurde Jodäthyl gegeben. Nach einigen Minuten begann eine Trübung, und nach längerem Stehen hatte sich der Boden mit einem schneeweißen Krystallpulver bedeckt.

Eine Probe wurde abgesaugt, zerfloß aber sofort an der Luft. Der Äther wurde daher verdunstet und der Rückstand mit Silberchlorid in das Chloräthylat übergeführt. Zu der Lösung des letzteren wurde Platinchlorid zugefügt und so das Platinsalz in Form von Nadeln erhalten, die zu Würzchen verwachsen sind. Sie schmelzen scharf bei 212°.

$(C_9H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.31. Gef. Pt 28.22.

Die Zusammensetzung des Chloräthylats, sowie die Beständigkeit gegen Permanganat schließen jeden Zweifel aus, daß hier eine *tertiäre* Base von obiger Formel vorliegt. Die nur noch in Frage kommende Base, das γ -Vinylpiperidin, würde ein Chloräthylat einer *N*-methylierten Base liefern, dessen Platinsalz nur 26.04 % Pt verlangt. Außerdem würde diese Base nicht gegen Permanganat beständig sein.

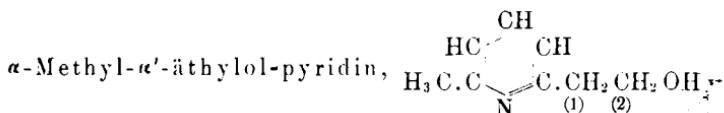
13. Karl Löffler und Fritz Thiel: Über die Kondensation von „ α “-Lutidin mit Formaldehyd und einige Derivate des „ α -Methyl- α -äthylol-pyridins¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1908.)

Koenigs und Happe²⁾ hatten durch Kondensation von α, α' -Dimethylpyridin mit Formaldehyd das α, α' -Methyläthylolpyridin erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Kondensation in größerem Maßstabe wiederholt und eine Reihe von Derivaten des genannten Alkins dargestellt; ferner wurde das bis dahin nicht bekannte Kondensationsprodukt des α, α' -Lutidins mit 2 Mol. Formaldehyd näher untersucht.

Das zur Verwendung gelangende α, α' -Lutidin wurde aus dem roten Chlorhydrat, das man bei der Darstellung von γ -Picolin nach Ahrens³⁾, als Nebenprodukt erhält, gewonnen; das sehr scharf abgepreßte salzsäure Salz war in das Quecksilberdoppelsalz verwandelt und dieses durch Umkristallisieren bis zum konstanten Schmelzpunkt (187—188°) gereinigt worden. Aus dem Quicksilbersalz wurde die Base nach der bei den flüchtigen Pyridinbasen üblichen Methode isoliert; ihr Siedepunkt wurde unter 750 mm Druck bei 142—143½° gefunden.



Die Darstellung des α, α' -Methyläthylolpyridins geschah in den wesentlichsten Punkten nach den Angaben von Koenigs und Happe, deren Angaben sich jedoch nicht völlig bestätigten, und die das Alkin:

¹⁾ Fritz Thiel, Dissertation, Breslau 1908.

²⁾ Diese Berichte 36, 2907 [1903], Dissertationsschrift, München 1903.

³⁾ Diese Berichte **38**, 158 [1905].