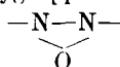


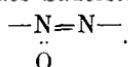
209. Arnold Reissert: Über isomere Azoxyverbindungen.

(Eingegangen am 1. April 1909.)

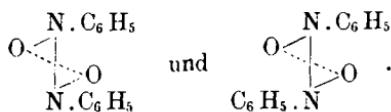
Über die den Azoxykörpern zukommende Konstitution herrscht trotz unserer langjährigen Bekanntschaft mit diesen Verbindungen immer noch Unsicherheit. Neben der im allgemeinen benutzten symmetrischen Formel der Azoxygruppe:



ist eine zweite aufgestellt worden¹⁾), in welcher ein fünfwertiges Stickstoffatom beide Affinitäten des Sauerstoffs absättigt:



Außer diesen strukturisomeren könnten nach Hantzsch und Werner²⁾ auch stereoisonere Formeln in Betracht kommen, z. B. für das Azoxybenzol:



In diesen Formeln bedeutet das Zeichen O ein einziges Sauerstoffatom.

Bei diesem Stande der Frage war es von wesentlichem Interesse festzustellen, ob vielleicht die Azoxyverbindungen in isomeren Formen existieren.

Janovsky und Reimann³⁾ glaubten das *p*-Azoxytoluol in zwei isomeren Formen erhalten zu haben, doch konnte dieser Befund von späteren Forschern nicht bestätigt werden⁴⁾.

Erst die Bearbeitung der aromatischen Hydroxylamin- und Nitrosoverbindungen führte Bamberger⁵⁾ zur Entdeckung zweier isomerer *o*-Oxyazoxybenzole. Diese entstehen, neben einer großen Zahl anderer Produkte, bei der Einwirkung wäßriger Natronlauge auf Nitrosobenzol oder bei der Belichtung seiner Lösung in Benzol.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 29, 2413 Fußnote [1896]. — Brühl, diese Berichte 31, 1861 [1898].

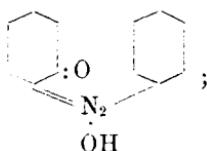
²⁾ Diese Berichte 23, 23 [1890].

³⁾ Diese Berichte **22**, 40 [1889]. — Janovsky, diese Berichte **22**, 1172 [1889]. — Lumière und Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] **11**, 1038 [1894].

⁴⁾ Vergl. Hantzsch und Werner, diese Berichte **23**, 1245 [1890]. — Bamberger, diese Berichte **28**, 245 Fußnote [1895].

⁵⁾ Diese Berichte 33, 1952, 1953 [1900]; 35, 1606, 1614 [1902].

Da diese Verbindungen phenolartige Hydroxyle enthalten, so sind sie zur Entscheidung der Frage, ob tatsächlich die Azoxygruppe N_2O in zwei verschiedenen Formen auftreten kann, wenig geeignet. Bamberger betrachtet denn auch das eine seiner Isomeren als orthochinoid konstituiert gemäß der Formel:



es würde also keine Azoxygruppe mehr enthalten.

Endlich sind in der Literatur zwei verschiedene *p*-Oxyazoxobenzole beschrieben, von denen das eine bei der Einwirkung von Natronlauge auf Nitrosobenzol¹⁾, das andere aus *p*-Oxyazobenzol und Phosphorpentachlorid²⁾ gewonnen wurde. Die letztgenannte Verbindung ist jedoch nach den Untersuchungen von Bamberger (loc. cit.) nicht als Oxyazoxoverbindung aufzufassen, sondern besitzt eine abweichende Konstitution.

Isomere Azoxoverbindungen, deren Isomerie zweifellos auf einer (konstitutionellen oder sterischen) Verschiedenheit der Azoxigruppe beruht, waren also bisher nicht bekannt.

Da von vornherein anzunehmen war, daß etwa existierende isomere Azoxoverbindungen leicht in einander überführbar sein würden, mußte man sein Augenmerk auf solche Darstellungsmethoden richten, welche bei möglichst niedriger Temperatur verlaufen. Dadurch war die gewöhnliche Gewinnungsweise dieser Körper, welche in der Einwirkung heißer alkoholischer Alkaliläugen auf Nitroverbindungen besteht, ausgeschlossen. In den β -Hydroxylamin-, sowie den Nitrosoverbindungen besitzen wir aber Substanzen, welche mit großer Leichtigkeit in Azoxoverbindungen übergehen. Es kommen die folgenden Reaktionen in Betracht:

1. Die Autoxydation der aromatischen β -Hydroxylamine³⁾.
2. Die Kondensation von Hydroxylamin- und Nitrosoverbindung⁴⁾.
3. Die Reduktion von Nitrosokörpern mittels alkoholischer Alkalilauge bei niederer Temperatur⁵⁾.

¹⁾ Bamberger, loc. cit.

²⁾ Kekulé und Hidegh, diese Berichte **3**, 235 [1870]. — Wallach und Kiepenheuer, diese Berichte **14**, 2618 [1881].

³⁾ Bamberger, diese Berichte **33**, 113 [1900].

⁴⁾ Bamberger und Renauld, diese Berichte **30**, 2278 [1897]. — Vgl. auch Bamberger, diese Berichte **33**, 272 Fußnote [1900].

⁵⁾ Bamberger, diese Berichte **35**, 732 [1902].

Die letztgenannte Reaktion wurde von Bamberger in der Weise ausgeführt, daß er auf eine mit Eiswasser gekühlte alkoholische Nitrosobenzollösung eine alkoholische Kalilösung einwirken ließ. Er erhielt dabei, neben einer kleinen Menge der Formylverbindung des β -Phenylhydroxylamins, welche ihre Entstehung der Oxydation des Alkohols zu Formaldehyd unter gleichzeitiger Reduktion des Nitrosobenzols verdankt, als Hauptprodukt das albekannte Azoxybenzol.

Ich wandte bei einer Wiederholung dieser Reaktion wäßrig-alkoholische Natronlauge an und erhielt außer dem bekannten Azoxybenzol vom Schmp. 36° in kleiner Menge eine damit isomere Verbindung vom Schmp. 84°, welche ich Isazoxybenzol nenne. Während in der Benzolreihe das gewöhnliche Azoxybenzol das Hauptprodukt bildet, liefert das *o*-Nitrosotoluol bei der gleichen Behandlungsweise als Hauptprodukt das bei 82° schmelzende *o*-Isazoxytoluol, neben dem bekannten *o*-Azoxytoluol vom Schmp. 59—60°.

Das *p*-Nitrosotoluol ergab neben dem bekannten *p*-Azoxytoluol vom Schmp. 70° eine unscharf und sehr hoch schmelzende Substanz, welche offenbar nicht in die Reihe der einfachen Azoxykörper gehört.

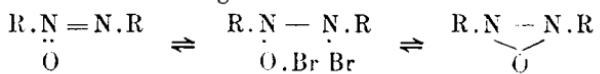
Es wurde ferner die Kondensation des β -Phenylhydroxylamins mit Nitrosobenzol zum Azoxybenzol wiederholt, hierbei aber lediglich Azoxybenzol ohne eine Spur der Isoverbindung erhalten.

Die beiden von mir dargestellten Isazoxyverbindungen unterscheiden sich von den bekannten Isomeren durch ihre geringere Löslichkeit in Petroläther, wodurch ihre Trennung von diesen ermöglicht wird. Sie sind heller gefärbt als die Azoxykörper, also fast farblos, und auch die Lösungen zeigen nur schwache Gelbfärbung. Beim Erwärmen gehen die Isoverbindungen in die gewöhnlichen Azoxykörper über, jedoch existiert hier keine konstante Umwandlungstemperatur, sondern die Umlagerung verläuft bei gelinder Temperatur langsam, bei höherer rascher.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Isazoxykörper, wenigsten während der Zeit, die bisher seit ihrer Entdeckung verflossen ist, beständig, dagegen findet durch geringe Mengen Brom in der Lösung des Isazoxytoluols in Chloroform Umlagerung in Azoxytoluol statt, welches durch Spuren eines Bromderivats verunreinigt ist. Bei Anwesenheit genügender Brommengen erhält man aus *o*-Azoxy- oder aus *o*-Isazoxytoluol dasselbe Monobromderivat. Da Wohl¹⁾ nachgewiesen hat, daß Azoxybenzol in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Brom ein sehr unbeständiges Dibromid liefert, so beruht der Übergang des Isazoxytoluols in Azoxytoluol wahrscheinlich auf der intermediären Bildung eines analogen Broni-Additionsproduktes. Dadurch fände diese

¹⁾ Diese Berichte 36, 4140 [1903].

Umlagerung ihre Erklärung sowohl unter der Annahme von Stereoisomerie als auch von Strukturisomerie der Azoxykörper. Im letzteren Falle könnte man etwa folgende Formeln aufstellen:



Von besonderem Wert für die Entscheidung der Frage, ob bei den isomeren Azoxykörpern Stereoisomerie oder Strukturisomerie vorliegt, wäre es gewesen, sie unter Bedingungen, welche eine Umlagerung ausschließen, zu den entsprechenden Azokörpern zu reduzieren. Das ist mir jedoch nicht gelungen, da die in der Kälte ausgeführten Reduktionen stets direkt zum Hydrazokörper führten.

Bei der außerordentlich geringen chemischen Aktionsfähigkeit der Azoxykörper ist es mir nicht gelungen, spezifische chemische Unterschiede bei den Isomeren festzustellen. Phenylhydrazin und Hydroxylamin wurden auf die Azoxytoluole zur Einwirkung gebracht, in der Hoffnung, daß vielleicht eines der Isomeren, wenn es nach der asymmetrischen Formel $\begin{array}{c} \text{R.N}=\text{N.R} \\ \ddot{\text{O}} \end{array}$ zusammengesetzt wäre, ketonartig reagieren könnte. Es zeigte sich aber, daß Phenylhydrazin auf keines der beiden Azoxytoluole einwirkt, während Hydroxylamin die Isoverbindung partiell in das normale Azoxytoluol umlagert. Auch Anilin, sowie Formaldehyd oder Aceton bei Gegenwart von Natronlauge erwiesen sich als unwirksam gegenüber der Isoverbindung. Die Frage nach der Ursache der beobachteten Isomerie der Azoxykörper ist also bisher noch ungelöst.

Man könnte versucht sein, die Existenzfähigkeit isomerer Azoxykörper mit der in der Azoxyreihe so häufig in die Erscheinung tretenden Bildung flüssiger Krystalle in Beziehung zu setzen; wenn man jedoch berücksichtigt, daß die Isoverbindungen, soweit die Beobachtungen bisher reichen, in der Hitze sehr leicht in die normalen Körper übergehen, diese Umlagerung aber nicht umkehrbar ist, so verliert die Annahme einer solchen Beziehung an Wahrscheinlichkeit. Wenn die krystallinischen Flüssigkeiten Gemenge von Isomeren wären, so würde sich das labile Isomere während des Schmelzens in das stabile umwandeln, und damit müßte bei nochmaligem Erhitzen das Auftreten der flüssigen Krystalle ausbleiben, was nicht den Tatsachen entspricht.

Experimenteller Teil.

Isazoxybenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{O.C}_6\text{H}_5$.

Darstellung: 15 g Nitrosobenzol werden in 300 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst und in die auf 9° abgekühlte Lösung unter Schütteln und Wasserkühlung langsam ein Gemisch von 30 ccm 2/-n. Natronlauge und 40 ccm

96-prozentigem Alkohol zufließen gelassen. Die grüne Lösung wird bald mißfarbig und erwärmt sich bis auf 23°. Nach 1½-stündigem Stehen war der Geruch nach Nitrosobenzol ganz verschwunden. Die Lösung roch etwas nach Isonitril und hatte eine rein bräunlichgelbe Farbe. Sie wurde mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert, mit 3 l Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen, darauf der Niederschlag abfiltriert, auf Ton getrocknet und mit Petroleumäther in kleinen Portionen in der Kälte verrieben, bis die Lösung nur noch schwach gelb war. Dabei gehen neben dem Azoxybenzol kleine Mengen der Isoverbindung in Lösung, die man nach dem freiwilligen Verdunsten des Petroleumäthers durch nochmalige fraktionierte Behandlung mit diesem Lösungsmittel gewinnen kann. Der in kaltem Petroleumäther schwer lösliche Teil wird zur Reinigung in wenig kaltem Methylalkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle geschüttelt, filtriert und mit soviel Wasser ausgespritzt, daß beim Umschütteln eben noch Klärung eintritt. Beim Stehen krystallisiert alsdann das Isazoxybenzol aus. Dieses Reinigungsverfahren ist dreimal zu wiederholen.

Das Mengenverhältnis zwischen den Isomeren wechselte bei den einzelnen Versuchen sehr stark, immer aber bildete das Azoxybenzol bei weitem die Hauptmenge.

Das Isazoxybenzol krystallisiert in zarten, kleinen, fast farblosen Nadelchen, welche bei raschem Erhitzen bei 84° scharf schmelzen; erhitzt man langsam, so beginnt schon bei 81° die Verflüssigung, weil bei dieser Temperatur bereits eine allmähliche Umlagerung in Azoxybenzol vor sich geht. Bei längerem Erhitzen findet die Umlagerung schon bei niederer Temperatur statt.

0.1 g Isazoxybenzol wurden im Wasserbade von 60° erwärmt. Nach einiger Zeit backt die Substanz zusammen, ohne sich wesentlich zu verändern. Als die Temperatur des Wasserbades auf 67° erhöht wurde, trat nach mehreren Minuten vollständige Verflüssigung ein, und die erstarrte Substanz zeigte nun den scharfen Schmp. 36°: sie war also vollständig in Azoxybenzol übergegangen.

Das Isazoxybenzol zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die isomere Verbindung, d. h. es löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, nicht in Wasser. In kaltem Petroläther ist es viel schwerer löslich als das auch hierin leicht lösliche Azoxybenzol, dagegen löst es sich in wäßrigem Alkohol leichter als dieses. Infolge dessen gelang es in einem Fall, durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit mit Wasser zunächst das Azoxybenzol in ganz reinem Zustande (Schmp. 36°) fast vollständig in schönen, glänzenden, gelben Nadelchen auszuscheiden.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der neuen Verbindung zeigen, daß sie in der Tat mit dem Azoxybenzol isomer ist.

0.1837 g Sbst.: 0.4912 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 19.07 ccm N (19.1°, 745.1 mm).

C₁₂H₁₀N₂O. Ber. C 72.69, H 5.09, N 14.14.
Gef. » 72.92, » 5.55, » 13.95.

Lösungsmittel: 18.9637 g Benzol; Substanz: 0.2053 g; Depression: 0.30°; Mol.-Gew. Ber. 198, Gef. 191.3.

o-Isazoxytoluol, C₇H₇.N₂O.C₇H₇.

Darstellung: 20 g *o*-Nitrosotoluol werden in 400 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst, die Lösung auf 10° abgekühlt und unter Wasserkühlung langsam eine Mischung von 40 ccm 2%-n. Natronlauge und 160 ccm Wasser zufüßen gelassen. Die Temperatur steigt langsam auf 21°, während die grüne Farbe der Lösung zunächst mißfarbig und dann bräunlich-gelb wird. Nach einer Stunde ist der Geruch nach Nitrosobenzol in den der Isonitrile übergegangen. Zur Neutralisation der Lösung wurden circa 30 ccm 2%-n. Salzsäure verbraucht. Man versetzt nun mit 3 l Wasser und läßt über Nacht stehen. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag wird dreimal mit Petroläther gut durchgeschüttelt. Es blieben 10.4 g fast reines Isazoxytoluol (Schmelzpunkt 80—81°) ungelöst; beim Verdunsten des Petroläthers hinterblieben 6.5 g Azoxytoluol. Gesamtausbeute 16.9 g = 90% der Theorie.

Die Reinigung des *o*-Isazoxytoluols kann ebenso wie die des Isazoxybenzols durch Lösen in Methylalkohol und Ausspritzen mit Wasser vorgenommen werden; einfacher ist es jedoch, die Verbindung aus Petroläther oder Benzin umzukristallisieren, wobei allerdings dafür zu sorgen ist, daß keine Umlagerung in die Azoxyverbindung stattfindet. Wendet man Petroläther an, so kann die Substanz damit zum Sieden erhitzt werden, wenn man möglichst rasch arbeitet; bei längerem Kochen dagegen findet schon partielle Umlagerung statt. Bei Benutzung von Benzin als Krystallisationsmittel bringt man die Substanz in ein auf 60° erwärmtes Wasserbad und setzt unter Umschwenken so viel von dem Lösungsmittel zu, bis alles gelöst ist.

o-Isazoxytoluol löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und kaltem Benzin; in Wasser ist es unlöslich. Aus Petroläther krystallisiert es in weichen, glänzenden, breiten Spießen von schwach gelblicher Farbe, aus Benzin in kompakten Prismen, aus wäßrigem Methylalkohol in Nadelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei raschem Erhitzen bei 82°, bei langsamer Erwärmung bei 80—81°.

Bei längerer Erwärmung geht die Isoverbindung in den gewöhnlichen Azoxykörper über.

0.2 g Isazoxytoluol blieben bei 3/4-stündigem Erwärmen im 50° warmen Wasserbade unverändert (Schmp. 82°); nach 1/4-stündigem Erwärmen auf 60° war die Substanz zusammengebacken und zeigte den Schmp. 80—81°. Nun wurde eine halbe Stunde auf 70° erwärmt, die Substanz war stark gesintert;

beim Erwärmen auf 73° trat langsam Verflüssigung ein. Nachdem alles klar geschmolzen war, wurde noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dieser Temperatur gehalten, doch war die Umlagerung noch nicht vollständig, denn die erstarrte Masse zeigte den unscharfen Schmelzpunkt 42—43°. Erst nach längrem Erhitzen über den Schmelzpunkt, d. h. 80—90°, erstarrte die Substanz beim Erkalten zu einer strahlig-kristallinischen Masse, welche bei 58—59° schmolz, also fast reines *o*-Azoxytoluol war.

0.2294 g Sbst.: 0.6228 g CO₂, 0.1291 g H₂O. — 0.2415 g Sbst.: 25 ccm N (8°, 754 mm).

C₁₄H₁₄N₂O. Ber. C 74.29, H 6.24, N 12.39.

Gef. » 74.04, » 6.30, » 12.42.

Lösungsmittel: 19.2824 g Benzol; Substanz 0.2783 g; Depression 0.34°; Mol.-Gew. Ber. 226. Gef. 225.

Zur Reduktion wurden je 2.26 g Azoxy- und Isazoxytoluol in zwei kleinen Kölben in je 20 ccm Alkohol suspendiert, zu jeder Portion 10 ccm $\frac{2}{1-n}$ -Salmiaklösung, 3.6 g 10-prozentiges Ammoniak und 0.7 g Zinkstaub zugesetzt und unter häufigem Schütteln bei Luftabschluß einige Stunden stehen gelassen. Die Lösungen waren schwach gefärbt und hatten reichliche Mengen farbloser Krystalle ausgeschieden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen beide Krystallisationen und ebenso ihr Gemisch bei 161—162°. Es war also in beiden Fällen lediglich das bekannte *o*-Hydrazotoluol entstanden, was übrigens auch durch die leichte Oxydierbarkeit zu dem bei 55° schmelzenden *o*-Azotoluol bestätigt wurde.

Brom-*o*-azoxytoluol, C₇H₆Br.N₂O.C₇H₇.

2.26 g *o*-Azoxytoluol wurden in der 5-fachen Menge Chloroform gelöst und innerhalb 1½ Stunden 3.2 g Brom in 16 ccm Chloroform zugetropft. Die Lösung blieb 16 Stunden stehen, darauf wurde das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der stark nach Bromwasserstoff riechende Rückstand auf Ton getrocknet und einmal aus Petroläther, dann aus 96-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so feine, fast farblose Nadeln vom Schmp. 68.5°.

Wendet man zu der Bromierung 2.26 g Isazoxytoluol an und verfährt im übrigen genau wie oben angegeben, so erhält man dieselbe Verbindung vom Schmelzpunkt 68.5°. Auch die Mischprobe beider Substanzen zeigte diesen Schmelzpunkt.

0.1951 g Sbst.: 0.1218 g AgBr.

C₁₄H₁₄N₂OB_r. Ber. Br 26.20. Gef. Br 26.55.

Es war also in beiden Fällen dasselbe Monobrom-*o*-azoxytoluol entstanden.

Um zu ermitteln, ob dieses Bromderivat als Azoxy- oder als Isazoxyverbindung aufzufassen ist, habe ich die Einwirkung einer Spur Brom auf *o*-Isazoxytoluol in der Weise geprüft, daß 2.26 g der Verbindung in der 10-fachen Menge Chloroform gelöst, ein Tropfen Brom zu der Lösung gesetzt und diese 16 Stunden sich selbst überlassen wurde. Die braunrote Farbe hatte sich nach Rotgelb aufgehellt. Nach

dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein bromhaltiger Rückstand, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bromfrei war und bei 57—59° schmolz, also aus fast reinem *o*-Azoxytoluol bestand. Es zeigte sich also, daß geringe Brommengen das Isazoxytoluol schon bei gewöhnlicher Temperatur isomerisieren. Die vorhin beschriebene Bromverbindung ist daher als ein Derivat des *o*-Azoxytoluols anzusehen.

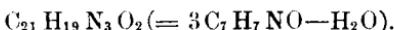
Bei einem Kontrollversuch, welcher ohne Brom ausgeführt wurde, blieb das *o*-Isazoxytoluol vollständig unverändert.

Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf *p*-Nitroso-toluol.

5.7 g *p*-Nitrosotoluol werden in 114 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst und die auf 12° abgekühlte Lösung langsam unter Wasserkühlung mit einem Gemisch von 11.4 ccm 2*/i*-*n*. Natronlauge und 45 ccm 96-prozentigem Alkohol versetzt. Nach 3/4 Stunden war die Flüssigkeit rein gelb geworden, und es hatten sich gelbe Krystallchen abgeschieden. Diese wurden abgesaugt und das Filtrat mit ca. 1 l Wasser verdünnt und stehen gelassen, bis die Flüssigkeit sich geklärt hatte. Der mit Wasser ausgefällte Niederschlag wird getrocknet, mit Petroläther verrieben, wobei noch etwas von der schwerlöslichen gelben Substanz unlöslich bleibt, und der Petroläther verdunstet. Es hinterbleiben kleine, hellgelbe Prismen vom Schmp. 70°. Dieser Schmelzpunkt ändert sich auch nicht beim Umkristallisieren aus Petroläther. Es liegt also das bekannte *p*-Azoxytoluol vor.

Die zuerst auskristallisierte Substanz zeigte einen ganz unscharfen Schmelzpunkt. Sie verflüssigte sich zwischen 183° und 190°, die Schmelze wurde aber erst gegen 250° klar. Der Körper löst sich in den meisten Lösungsmitteln schwer, leichter nur in heißem Benzol, Aceton und Eisessig. Er wurde mehrmals aus Aceton umkristallisiert, wobei einheitlich aussehende, tiefgelbe Blättchen erhalten wurden, ohne daß jedoch der Schmelzpunkt konstant geworden wäre.

Die Analyse führte zu einer vom Azoxytoluol abweichenden Formel; die Zahlen stimmen am besten auf die Zusammensetzung:



0.1794 g Sbst.: 0.4772 g CO₂, 0.0901 g H₂O. — 0.1911 g Sbst.: 0.5096 g CO₂, 0.0993 g H₂O. — 0.1582 g Sbst.: 0.4218 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.2238 g Sbst.: 23 ccm N (10°, 722 mm). — 0.2270 g Sbst.: 22.5 ccm N (11°, 742 mm). — 0.1730 g Sbst.: 16.6 ccm N (9°, 746 mm).



Ber. C 73.01, H 5.55, N 12.17.

Gef. » 72.55, 73.07, 72.72, » 5.62, 5.81, 5.67, » 12.18, 11.54, 11.32.

Hrn. Dr. Glahn sage ich für seine tatkräftige Unterstützung bei dieser Arbeit besten Dank.