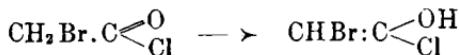


Einige Versuche zur Bromierung des Chlorids der Chlor-essigsäure haben gezeigt, daß sogar über 150° fast gar keine Neigung zur Bromierung vorhanden ist. Folglich scheint hier eine Möglichkeit zur »Enolisierung«, trotz des Vorhandenseins weiteren α -Wasserstoffs im Sinne der Gleichung 1 (s. o.).



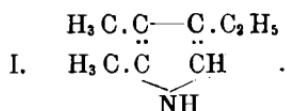
nicht vorhanden zu sein. Ob dies allgemein für die schon halogenierten Säuren zutrifft, läßt sich nur durch weitere Versuche feststellen.

241. Hans Fischer und E. Bartholomäus:
Synthesen von 2,4-Dimethyl-pyrrol-5-essigsäure und 2,4-Di-
methyl-pyrrol-5-propionsäure.

[Aus der II. Medizinischen Klinik in München.]

(Eingegangen am 8. Juni 1912.)

Durch Destillation der Phonopyrrol-carbonsäure erhielt Piloty¹⁾ unter Kohlensäureabspaltung das »Phonopyrrol«, ein Öl, von dem er kein krystallisiertes Derivat erhielt, und dem er durch eine eigenartige Beweisführung die Formel I zuschrieb.



Wir haben schon früher einen schön krystallisierenden Azofarbstoff³⁾ aus »Phonopyrrol« erhalten, der nach den Reaktionen der β -Reihe zugehört, wodurch die Formel I für das »Phonopyrrol« ausgeschlossen erschien.

Pyrrol- α - und - β -Azoxyfarbstoffe (es ist nur von alkylierten Pyrrolen und von Farbstoffen mit Diazobenzolsulfosäure die Rede) unterscheiden sich scharf durch eine Reihe von Eigenschaften.

α -Azofarbstoffe sind gegen Luft und Licht stark empfindlich, lassen sich demgemäß nur schlecht umkristallisieren (schnelles Arbeiten notwendig); sie schlagen mit Säuren im Vergleich mit β -Azofarbstoffen im Farbton nicht um; in sodaalkalischer, verdünnter Lösung auf Filterpapier gegossen, geben sie, mit diazotiertem Nitranilin betupft, eine eigenartige, prachtvolle Farbenreaktion: Der Rand läuft purpurrot an und die ganze betupfte Fläche wird nach kurzer Zeit intensiv blau. Dieselbe Reaktion kann man auch durch

¹⁾ A. 377, 320 [1910]. ²⁾ H. 77, 188 [1912].

²⁾ H. 77, 188 [1912].

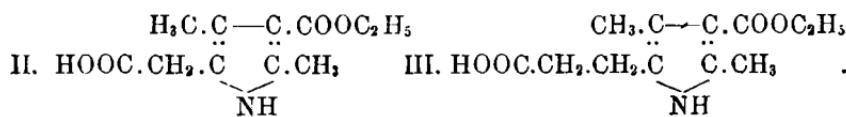
andere Diazoverbindungen erzeugen, jedoch erscheint sie dann erheblich langsamer und nicht so ausgeprägt.

β -Azoxyfarbstoffe dagegen sind relativ sehr beständig, lassen sich ausgezeichnet umkristallisieren, schlagen mit Säure nach Rot um und geben die erwähnte Reaktion mit diazotiertem Nitranilin nicht. Wir haben bei Azoxyfarbstoffen alkylierter Pyrrole bis jetzt keine Ausnahme beobachtet.

Inzwischen haben wir das Nenckische Verfahren der Reduktion des Hämins erheblich dadurch verbessert, daß wir direkt nach erfolgter Reduktion den Eisessig-Jodwasserstoff abdestillieren, der dann gleich wieder zu einer neuen Reduktion dienen kann. Abgesehen von der großen Materialersparnis gestaltet sich nun die weitere Verarbeitung äußerst einfach, indem vor allen Dingen auch die störende Essigsäure von vornherein wegfällt; Verlust an flüchtigen Basen tritt nicht ein. Nach diesem Verfahren konnten wir uns leicht über das Pikrat in den Besitz von reiner Phonopyrrol-carbonsäure setzen. Mit Diazobenzolsulfosäure erhielten wir einen schön krystallisierenden Azoxyfarbstoff, der nach den Reaktionen unzweifelhaft der α -Reihe gehört.

Dies Verhalten stand nun im scharfen Gegensatz zu dem Ergebnis der Destillation, und wir synthetisierten daher, um Klarheit zu schaffen, die 2.4-Dimethyl-pyrrol-5-essigsäure und 2.4-Dimethyl-pyrrol-5-propionsäure, womit erstmals homologe, am Kohlenstoff substituierte Pyrrolcarbonsäuren gewonnen sind.

Wir erweiterten die Knorrsche Pyrrolsynthese dahin, daß wir die Isonitrosoverbindungen von Acetylpropionsäure, $\text{CH}_3\text{CO.C(}:\text{N.OH)}$. CH_2COOH , bzw. Acetylbuttersäure, $\text{CH}_3\text{CO.C(}:\text{N.OH)}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, mit Acetessigester zu den Pyrrolen II und III kondensierten.



Die erhaltenen Estersäuren befreiten wir von der am Kern sitzenden Carbäthoxy-Gruppe durch Behandlung mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure. Die so entstandenen freien Säuren zeigten leider nur sehr geringe Krystallisationsfähigkeit, die Dimethyl-pyrrol-essigsäure erhielten wir zwar im Vakuum in wohl ausgebildeten Krystallen, die aber an der Luft sofort zerflossen, die analoge Propionsäure dagegen krystallisierte nicht. Wir charakterisierten die beiden Säuren daher durch ihre prachtvoll krystallisierenden Azofarbstoffe, die nach allen Reaktionen der β -Reihe zugehören. Die Propionsäure gibt kein Pikrat, die Essigsäure ein überaus leicht lösliches, so daß es zur Identifizierung nicht geeignet ist. Speziell die Propionsäure unterscheidet sich

nun in sämtlichen Eigenschaften so scharf von der Phonopyrrol-carbonsäure, daß ihre Nichtidentität mit letzterer zweifelsfrei ist.

Bei der Darstellung des »Phonopyrrols« nach der Pilotyschen Vorschrift erfolgt nun eine Umlagerung derart, daß die bevorzugte α -Stellung besetzt wird. Hierbei muß die Abspaltung der Kohlensäure bezw. die Beschaffenheit der Seitenkette in irgendwelcher Weise auf diese Umlagerung begünstigend einwirken, denn es ist uns bis jetzt nicht gelungen, Hämopyrrol durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei entsprechender Temperatur in ein β -freies Pyrrol zu verwandeln. Vielleicht sind auch Reaktionen ganz anderer Art hier im Spiel (auch Ammoniakabspaltung tritt im geringen Maße ein). Durch weitere synthetische Arbeit hoffen wir, hier völlige Klarheit zu schaffen.

Experimenteller Teil.

20 g Hämin werden in der früher beschriebenen Weise in einem Destillationskolben reduziert, und nach beendeter Reaktion wird der Eisessig-Jodwasserstoff sofort vollständig bei ca. 80° im Vakuum abdestilliert. Der grünbraune Rückstand löst sich mit hellgelber Farbe klar in Wasser, durch wenig Soda wird unter starkem Schütteln schwach alkalisch gemacht und die flüchtigen Basen (= 5.9 g Rohöl) mit Wasserdampf abgetrieben. Die Lösung wird nach dem Erkalten vom Eisenschlamm abfiltriert und mit Äther überschichtet. Bei eben schwach positiver Reaktion auf Kongo gewinnt man durch 3—5-maliges Ausschütteln mit Äther die Pyrrolsäuren vollständig. Nach Eintragen von 12 g fein gepulverter Pikrinsäure in den Ätherextrakt erhält man 14.2 g Rohpikrat. Schmp. ca. 145°. Aus der Mutterlauge gewinnt man nach Entfernen der Pikrinsäure noch 3.5 g sirupöse Säure. Ob außer der Phonopyrrolcarbonsäure noch andere Säuren vorhanden sind, wofür mancherlei spricht, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Aus dem Pikrat der Phonopyrrol-carbonsäure erhält man quantitativ die freie Säure durch Zerlegung mit Salzsäure.

16 g reines Pikrat werden in ca. 400 ccm Äther suspendiert und mit 25 ccm 25-prozentiger Salzsäure gut durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit befindet sich die Phonopyrrolcarbonsäure in der Säure, die Pikrinsäure im Äther. Letzteren schüttelt man noch zweimal mit je 10 ccm Salzsäure aus, dann wird der vereinigte salzaure Extrakt noch dreimal mit Äther extrahiert.

Nun stumpft man ab zur eben noch sauren Reaktion auf Kongo (hierbei krystallisiert ein großer Teil der Phonopyrrolcarbonsäure in derben Nadeln aus). Unbekümmert um die Abscheidung extrahiert man die Säure quantitativ aus der Lösung durch 3—5-maliges Ausschütteln, wobei zu beachten ist, daß die Reaktion auf rotes Kongopapier nur eben schwärzlichgrau sein darf.

Beim Verdunsten im Vakuum hinterbleibt die Phonopyrrolcarbonsäure krystallisiert, analysenrein. Ausbeute 6.5 g.

Azofarbstoff: 1.5 g Phonopyrrol-carbonsäure werden in möglichst wenig Alkohol gelöst. Hierzu gibt man unter guter Kühlung eine Lösung von 1.5 g Diazobenzol-sulfosäure und 3 ccm Salzsäure (1:3) in 150 ccm Wasser. Bei sofortigem, tüchtigen Durchschütteln scheidet sich bald der Azofarbstoff in kleinen Nadelchen aus von gelbroter bis oranger Farbe. Ausbeute 2.7 g.

Löst man den Farbstoff in $\frac{1}{10}$ -Natronlauge und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so krystallisiert er nur sehr langsam aus (innerhalb 24 Stunden). Es wurde daher vom Umkrystallisieren Abstand genommen und das Rohprodukt analysiert, nachdem es in der üblichen Weise getrocknet worden war.

0.1499 g Sbst.: 0.0991 g BaSO₄.

C₁₅H₁₇O₅N₃S. Ber. S 9.13. Gef. S 9.08.

Nach seinen Eigenschaften gehört der Farbstoff unzweifelhaft der α -Reihe an.

Destillation: 6.5 g reine Phonopyrrol-carbonsäure wurden im Ölbad langsam in einem Fraktionierkölbchen erhitzt. Bei ca. 180° erfolgte Gasentwicklung, die gegen 200° lebhaft wurde. Ab 220° begann, verbunden mit Wasserabspaltung, die Destillation eines Öles. Bei 250—280° ging die Hauptmenge über. Dauer der Operation 2 Stunden. Durch ätherische Pikrinsäure wurde eine geringe Menge Ammoniumpikrat niedergeschlagen. Die dunkel gefärbte Mutterlauge wurde durch Natronlauge von Pikrinsäure befreit und mit Diazobenzolsulfosäure mineralsauer ausgekuppelt. Erhalten wurde 0.7 g krystallisierter Farbstoff, während zum Auskuppeln 1.5 g Diazobenzolsulfosäure nötig war. Nach dem Lösen in $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, Versetzen mit dem gleichen Volumen-Alkohol und Ansäuern mit Salzsäure erhält man den Farbstoff in dunkelbraunroten, büschelförmig vereinigten Nadeln. Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1540 g Sbst.: 0.3028 g CO₂, 0.0782 g H₂O. — 0.1692 g Sbst.: 22.1 ccm N (19°, 705 mm). — 0.1743 g Sbst.: 0.1324 g BaSO₄.

C₁₄H₁₇O₃N₃S. Ber. C 54.68, H 5.58, N 13.68, S 10.44.

C₁₂H₁₅O₃N₃S. » » 53.20, » 5.16, » 14.33, » 10.94.

Gef. » 53.62, » 5.68, » 13.96, » 10.44.

Die Analysenresultate liegen also zwischen denen der Azofarbstoffe eines Trimethyl- und eines Dimethyl-äthyl-pyrrols. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten vermögen wir vorläufig nicht zu geben.

Wie oben erwähnt, lassen sich aus dem bei der Häminreduktion erhaltenen Säuregemisch nicht alle Säuren als Pikrate niederschlagen. Durch das gleiche Verfahren wie bei der Phonopyrrolcarbonsäure wurden die Mutter-

laugen von Pikrinsäure befreit und der erhaltene Sirup nach dem Verdampfen des Äthers der Destillation unterworfen. Auch hier erhielten wir einen schön krystallisierenden β -Azo-farbstoff, der analytisch ganz ähnlich zusammengesetzt ist, wie der oben aus der reinen Phonopyrrolcarbonsäure dargestellte.

Zur Elementaranalyse wurde der in der üblichen Weise umkrysallisierte Farbstoff bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1195 g Sbst.: 0.2350 g CO₂, 0.0643 g H₂O. — 0.1377 g Sbst.: 0.2705 g CO₂, 0.0747 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 0.1029 g BaSO₄. — 0.1588 g Sbst.: 0.1249 g BaSO₄.

Gef. C 53.65, 53.58, H 6.01, 6.07, S 10.97, 10.81.

Bemerkenswert erscheint es uns, daß wir, im Gegensatz zu Piloty¹⁾, niemals bei der Verarbeitung des Hämins einen Geruch nach Buttersäure oder Valeriansäure wahrgenommen haben, allerdings haben wir auch stets mit umkrystallisiertem (also eiweißfreiem) Hämin gearbeitet.

2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-essigsäure (II).

In eine Lösung von 1 g β -Isonitroso-lävulinsäure und 0.9 g Acetessigester in 13.8 ccm Eisessig trägt man unter Eiskühlung 3.4 g Zinkstaub ein. Hiernach erhitzt man noch ca. 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade und saugt heiß ab. Das Filtrat wird ausgeäthert und die ätherische Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei man zum Schluß das Bad auf ca. 50° erhitzt, um die Essigsäure zu entfernen. Der Rückstand wird nach dem Benetzen mit Alkohol in Soda gelöst, filtriert, das Filtrat ein paar Mal ausgeäthert und die sodaalkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Estersäure auskrystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug bis zu 39% der theoretisch möglichen Menge, bezogen auf die angewandte Menge der rohen Isonitrosoverbindung.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet.

0.2537 g Sbst.: 0.5439 g CO₂, 0.1558 g H₂O. — 0.2135 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 720 mm).

C₁₁H₁₅O₄N (225.13). Ber. C 58.63, H 6.72, N 6.22.

Gef. » 58.47, » 6.87, » 6.39.

Die Estersäure schmilzt unter Zersetzung bei 152—153°. Sie ist in Äther schwer, in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich. Aus letzteren Lösungen krystallisiert sie auf Zusatz von Wasser in feinen Nadelchen aus. Chloroform löst wenig, auf Zusatz von Ligroin krystallisiert die Substanz in Prismen. Die Aldehydprobe mit Dimethyl-

¹⁾ A. 388, 317.

amido-benzaldehyd ist in der Kälte negativ, in der Hitze positiv; das Spektrum zeigt einen Streifen in Grün. Erhitzt man die Estersäure mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird die Carbäthoxygruppe abgespalten, während die Carboxylgruppe der Seitenkette fast nicht angegriffen wird. Erhält man jedoch die Estersäure einige Zeit im Schmelzen, so geht sie glatt in 2.4.5-Triethyl-pyrrol-3-carbonsäure-äthylester¹⁾ über (identifiziert durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt).

2.4-Dimethyl-pyrrol-5-essigsäure.

5 g 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-essigsäure werden mit 5 ccm Schwefelsäure (1:3) und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure ca. 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser und äthert sodaalkalisch ungefähr 5 Mal aus. Die wässrige Lösung wird bei schwach saurer Reaktion auf Kongo erschöpfend mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird sofort im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur vollständig eingedampft. Den Rückstand behandelt man mit absolutem Äther und filtriert. Das Filtrat wird alsdann nach Zusatz des 3—4-fachen Volumens Petroläther gut durchgeschüttelt, abermals filtriert und die so erhaltene Lösung sofort im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft. Bei schnellem Arbeiten erhält man so die Säure in Form eines schwach gefärbten Krystallkuchens, der an der Luft schnell verharzt. Aus diesem Grunde mußte von einer Analyse Abstand genommen werden.

Mit Diazobenzol-sulfosäure liefert die Substanz einen schön kry stallisierenden Azofarbstoff. Die Aldehydreaktion der Säure mit Dimethylamido-benzaldehyd ist schon in der Kälte stark positiv. Dunstet man ein Gemisch einer ätherischen Lösung der Säure und einer feucht-ätherischen Pikrinsäurelösung ein, so hinterbleibt ein Harz, das allmählich krystallinisch erstarrt. Beim Anreiben mit wenig Alkohol und Streichen auf Ton erhält man rote Nadelchen eines Pikrats.

Azofarbstoff. 1 g 2.4-Dimethyl-pyrrol-5-essigsäure wird in wenig Alkohol gelöst. Diese Lösung gibt man dann zu einem Gemisch von 1 g Diazobenzol-sulfosäure, 100 ccm Wasser und 6 ccm Na_2CO_3 -Salzsäure. Unter Kühlung wird gut durchgeschüttelt, wobei dann sehr bald die Abscheidung des braunen Farbstoffes in einer Ausbeute von 1.7 g erfolgt.

Zur Analyse wurde der Farbstoff in möglichst wenig Na_2CO_3 -Natronlauge gelöst. Auf Zusatz von etwas mehr als der gleichen Menge Na_2CO_3 -Salzsäure krystallisiert er in wetzsteinförmigen Gebilden, die zum Teil büschelförmig angeordnet sind.

¹⁾ Knorr und Heuß, B. 44, 2762 [1911].

0.1510 g Sbst.: 0.1047 g BaSO₄. — 0.3380 g Sbst.: 39.3 ccm N (20°, 720 mm). — 0.2167 g Sbst.: 0.3958 g CO₂, 0.0957 g H₂O.

C₁₄H₁₅O₅N₃S (337.22). Ber. C 49.82, H 4.48, N 12.46, S 9.51.
Gef. » 49.81, » 4.94, » 12.63, » 9.53.

Der Farbstoff zeigt die Reaktionen eines β -Azofarbstoffes.

2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-propionsäure (III).

Der zur Synthese erforderliche α -Acet-glutarsäure-ester wurde in der für die Darstellung der Acetessigester-Derivate üblichen Weise durch Kondensation von β -Jodpropionsäureester mit Acetessigester bei Gegenwart von Alkoholat dargestellt. Aus dem erhaltenen Kondensationsprodukt wurde die Isonitrosoverbindung gewonnen, die in der oben beschriebenen Weise mit Acetessigester kondensiert und weiterverarbeitet wurde. Bei dem Ansatz wurden angewandt: 1 g Isonitroso- γ -acetyl-buttersäure¹⁾, 0.8 ccm Acetessigester, 12.5 ccm Eisessig und 3.1 g Zinkstaub. Die neue Estersäure kommt beim Ansäuern der sodaalkalischen Lösung zuerst als Öl heraus, das bald krystallisiert. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol erhält man sie in weißen Nadelchen, die unter Zersetzung bei 119—120° schmelzen. Die Ausbeute betrug bis zu 48%.

Zur Analyse wurde die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

0.1824 g Sbst.: 0.4021 g CO₂, 0.1243 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 715 mm).

C₁₂H₁₇O₄N. Ber. C 60.21, H 7.17, N 5.86.
Gef. » 60.12, » 7.63, » 6.01.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr dieselben wie die der eben beschriebenen Pyrrolessigsäure, nur ist die Propionsäure allgemein etwas leichter löslich. Die Reaktion mit Dimethylamido-benzaldehyd ist erst in der Hitze positiv; das Spektrum zeigt einen breiten Streifen im Grün. Beim Erhitzen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure wird die Carbäthoxygruppe abgespalten.

2.4-Dimethyl-pyrrol-5-propionsäure.

Die Darstellung deckt sich mit der der nächst niederen homologen Säure.

Sie konnte bisher nicht in krystallisiertem Zustand erhalten werden. Auch gibt sie kein Pikrat. Wohl aber erhält man mit Diazobenzolsulfosäure einen schön krystallisierenden Azofarbstoff.

Azofarbstoff. Die Kuppelung der Pyrrolpropionsäure mit Diazobenzolsulfosäure erfolgt in der gleichen Weise wie bei der Pyrrolessigsäure. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

¹⁾ Baldiocco, J. pr. [2] 49, 197.

Reinigung und Eigenschaften sind die gleichen wie oben.

0.3751 g Sbst.: 0.7032 g CO₂, 0.1725 g H₂O. — 0.3575 g Sbst.: 39.1 ccm N (20°, 719 mm). — 0.1768 g Sbst.: 0.1151 g BaSO₄.

C₁₅H₁₇O₅N₃S. Ber. C 51.25, H 4.88, N 11.97, S 9.13.
Gef. » 51.13, » 5.15, » 11.87, » 8.94.

242. Alex. Orechhoff und S. Meerson: Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. II. Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus unsymmetrischen Carbinolchloriden.

[Aus dem Laboratorium für Theoret. u. Techn. Chemie der Universität Genf.]

(Eingegangen am 4. Juni 1912.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns¹⁾ gemeinschaftlich mit Fr. R. Konowaloff gezeigt, daß die Untersuchung der Abspaltungen aus unsymmetrischen Verbindungen uns ein Mittel gibt, die relative Stärke des von verschiedenen Radikalen ausgeübten Einflusses zu beurteilen und somit den Weg für ein vergleichendes Studium der «reaktivierenden Wirkung» dieser Radikale eröffnet.

In der 1. Mitteilung wurde am Beispiel des Phenäthyl-dibenzyl-carbinolchlorids nachgewiesen, daß der stärkste reaktivierende Einfluß auf die Wasserstoffatome der Methylengruppe von dem am nächsten stehenden Phenyl ausgeübt wird.

Um nun die Allgemeinheit dieser Erscheinung zu prüfen, haben wir das Phenäthyl-benzyl-methyl-carbinolchlorid in derselben Weise untersucht. Aus diesem konnten bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung die drei folgenden Kohlenwasserstoffe entstehen:

- I. C₆H₅.CH₂.CH:C(CH₃)(C₆H₅).C₆H₅;
- II. (C₆H₅.CH₂.CH₂.) (CH₃)C:CH.C₆H₅;
- III. (C₆H₅.CH₂.CH₂.) (C₆H₅.CH₂.)C:CH₂.

Die Untersuchung des erhaltenen Kohlenwasserstoffs ergab nun, daß ihm die Formel II zukommt, da er bei der Ozonidspaltung glatt in Benzaldehyd und Benzylaceton zerfällt. Dieses Resultat deckt sich also mit dem in der 1. Abhandlung mitgeteilten vollständig.

Um nun zu sehen, ob vielleicht eine Substitution des Benzolkerns der Phenäthylgruppe deren reaktivierenden Einfluß zu vergrößern vermag, haben wir zunächst das [*o*-Methoxy-phenäthyl]-dibenzyl-carbinolchlorid untersucht.

¹⁾ A. Orechhoff und R. Konowaloff, B. 45, 861 [1912].