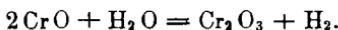


182. Wilhelm Traube und Willibald Passarge: Über das Verhalten der Chromoxydul-Salze zu Acetylen und über die reduzierenden Wirkungen der Salze des zweiwertigen Chroms.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Juli 1916.)

Die Salze des zweiwertigen Chroms gehören infolge ihrer sehr großen Neigung, in Chromoxydsalze überzugehen, zu den, namentlich in wäßriger Lösung, kräftig reduzierend wirkenden Agenzien, ähnlich den Salzen des zweiwertigen Eisens, Mangans und Zinns. Die Chromoxydulsalze übertreffen jedoch in ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff erheblich diese letzteren Salze, insofern sie im Gegensatz zu ihnen die Fähigkeit besitzen, direkt die Moleküle des Wassers zu zerlegen. Nur neutrale Lösungen der Chromoxydulsalze, und auch diese nur bei gewöhnlicher Temperatur, sind beständig. Erhitzt man sie oder fügt ihnen eine Säure zu, so setzt alsbald eine langsame Wasserstoffentwicklung und damit Übergang der Oxydulsalze in Oxydsalze ein:



Mit dieser Fähigkeit zur direkten Wasserzerlegung hängt offenbar die weitere Eigenschaft der Salze zusammen, bei Gegenwart von Wasser oder Säure auch auf Verbindungen mit doppelter oder dreifacher Kohlenstoffbindung reduzierend zu wirken, also Wasserstoff an diese Verbindungen anzulagern, eine Fähigkeit, die nach den bisherigen Beobachtungen den anderen als Reduktionsmittel angewandten Salzen fehlt.

Die erste und bisher einzige Beobachtung über die Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen mit Hilfe von Chromoxydulsalzen verdanken wir Berthelot¹⁾. Gelegentlich seiner bekannten Untersuchungen über das Verhalten des Acetylens zu Metallsalzlösungen, insbesondere ammoniakalischen Metallsalzlösungen, beobachtete er, daß Acetylen von einer ammoniakalischen, mit Salmiak versetzten Chromoxydulsulfat-Lösung absorbiert wurde, daß sich aus der Lösung nach einiger Zeit aber ein anderes Gas entwickelte, nämlich Äthylen. Berthelot nahm an, daß sich in der ammoniakalischen Chromoxydullösung zunächst eine besondere Verbindung des Chromosalzes mit dem Acetylen bildet, die dann sekundär unter Abgabe von Äthylen zerfällt.

¹⁾ A. ch. [4] 9, 401.

Nach Berthelot soll ferner nur die ammoniakalische Chromoxydulsalzlösung, nicht dagegen die saure Lösung der Salze imstande sein, die Reduktion des Acetylen zu Äthylen zu bewirken.

Diese letztere Angabe Berthelots haben wir nicht bestätigen können; wir fanden im Gegenteil, daß gerade die leicht darstellbaren sauren Chromoxydullösungen das Acetylen sehr glatt in Äthylen überführen. Um diese Wirkung der sauren Chromoxydulsalzlösungen zu erweisen, verfuhren wir folgendermaßen.

Eine Mariottesche Flasche von etwa 1½ l Inhalt wurde mit Acetylen gefüllt und in die Flasche zuerst 100 ccm 10-prozentige Salzsäure und darauf eine Lösung von Chromchlorür gebracht, die durch Reduktion von 70 g käuflichem grünem Chromchlorid mit Hilfe von überschüssigem granuliertem Zink und etwa 120 ccm 25-prozentiger Salzsäure gewonnen worden war. Die Flüssigkeiten wurden durch den unteren, mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossenen Tubus in die Mariottesche Flasche gedrückt, während durch den oberen Tubus, der ebenfalls durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war, das entsprechende Volumen Acetylengas entwich. Die Flasche, in der sich nunmehr noch etwa 1.21 Acetylen befanden, wurde darauf gut verschlossen und eine Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Gewöhnlich war nach dieser Zeit — bisweilen auch schon erheblich früher — alles Acetylen verschwunden, was man daran erkannte, daß beim Durchleiten des Gases durch ammoniakalische Silberlösung kein Niederschlag oder Trübung entstand. Das resultierende von Acetylen freie Gas wurde in zahlreichen Fällen der Analyse unterworfen. Als Resultat sei das Folgende angeführt: Von 100 ccm des Gases wurden in der Buntischen Bürette durch verdünntes Bromwasser 98.2 ccm absorbiert. Der Gasrest wurde mit Sauerstoff gemischt in der Explosionspipette der Wirkung des Induktionsfunkens ausgesetzt. Es erfolgte keine Kontraktion, so daß die Anwesenheit von Wasserstoff oder Äthylen ausgeschlossen war. Der durch Bromwasser nicht absorbierte Gasrest dürfte sonach lediglich aus Luft bzw. Stickstoff bestanden haben, die dem angewandten Acetylen von vornherein beigemischt war.

Bringt man das Acetylen nicht durch Schütteln mit der reduzierenden Lösung in Berührung, sondern läßt das Gas einen oder zwei Tage über der Chromchlorürlösung stehen, so erfolgt auch hier vollständige Reduktion; doch enthält das gebildete Äthylen dann nicht unbeträchtliche Mengen Wasserstoff. Die Entstehung von Äthan ließ sich auch in diesem Falle nicht nachweisen. Zur Prüfung auf dieses Gas behandelte man eine größere Menge des bei der Reduktion des

Acetylens erhaltenen Gases mit Bromwasser, befreite das übrigbleibende Gas mit Hilfe von Palladium vom Wasserstoff und mischte den Gasrest mit Sauerstoff. Auch hier rief der Induktionsfunke keine Kontraktion hervor, ein Beweis, daß Äthangas nicht vorhanden war. Um die Natur des bei der Reduktion des Acetylens mit Chromchlorür entstehenden Gases als Äthylen noch besonders zu erweisen, wurden in einem größeren Versuch eine Anzahl — etwa 10 — Liter des Gases in eine abgekühlte Mischung von Brom und Wasser geleitet. Die dabei entstandene Verbindung erwies sich durch ihren Siedepunkt als Äthylenbromid.

In dem oben angeführten Beispiel war die Menge des zur Reduktion des Acetylens dienenden Chromchlorürs nicht unerheblich größer, als die Theorie erfordert hätte, und die Reduktionskraft der Lösung war deshalb auch noch nicht erschöpft. Man kann die Überführung des Acetylens in Äthylen, wie wir weiter fanden, aber auch durch eine der Theorie nach ungenügende Menge Chromchlorür bewirken, wenn man dafür sorgt, daß das bei der Reduktion entstehende Chromchlorid sogleich wieder in Chlorür übergeführt wird, so daß das letztere gleichsam als Katalysator wirkt. Diese Überführung kann im Versuche durch Zufügen von Zink und Salzsäure bewirkt werden und man hat dann sogar nicht nötig, vom Chromchlorür auszugehen, sondern kann dafür direkt das Chlorid benutzen, welches durch das anwesende Zink eben sogleich zu Chlorür reduziert wird. Dieses letztere wird dann auch im weiteren Verlaufe des Versuches immer wieder neu gebildet, sobald es zur Überführung eines Teiles des angewandten Acetylens in Äthylen gedient und sich dabei in Chlorid verwandelt hatte.

Die Versuchsanordnung, deren wir uns bedienten, war die folgende: Eine starkwandige Druckflasche von 435 ccm Inhalt, die mit einem gut schließenden Hahn versehen war, wurde mit Acetylen gefüllt und in dieselbe, während sich ihre Mündung unter Wasser befand, sehr schnell ein Reagensglas eingeführt, das 22 ccm 24-prozentige Salzsäure, 4 g reines, zerriebenes Zink und 4 g käufliches, wasserhaltiges Chromchlorid enthielt. Die Flasche wurde sofort verschlossen und auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis alles Zink aufgelöst war. In der Flasche herrschte starker Druck, und sobald man den Hahn öffnete, entwich ein Gas, das in ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag hervorbrachte, also frei von Acetylen war.

Als 95 ccm des Gases in der Hempelschen Bürette bezw. Pipette mit Bromwasser behandelt wurden, absorbierte dieses 26 ccm, so daß also 27.4 % des Gases Äthylen waren. 37 ccm des von Bromwasser nicht aufgenommenen Gases wurden darauf mit Palla-

dium zusammengebracht, welches das Gas bis auf 0.3 ccm absorbierte. Äthan konnte also auch in diesem Falle in nennenswerter Menge nicht gebildet worden sein.

Zufolge der Analyse bestand das in der Druckflasche nach beendeter Reaktion befindliche Gas aus 27.4 % Äthylen und 71.4 % Wasserstoff. Der Berechnung nach werden aus 4 g Zink 1470 ccm Wasserstoff (20°, 760 mm) entwickelt. Das Volumen des angewandten Acetylens betrug 435 ccm (Kubikinhalt der Flasche) weniger 26 ccm (Kubikinhalt des eingeführten Reagensglases), d. h. also 409 ccm. Wurde ein diesem Volumen gleiches Wasserstoffvolumen zur Reduktion des Acetylens verbraucht, so mußten in der Flasche neben 409 ccm Äthylen 1470 — 409 = 1061 ccm Wasserstoff enthalten sein, d. h. das Gasgemisch mußte aus 27.8 % Äthylen und 72.8 % Wasserstoff bestehen. Diese Werte wurden, wie angegeben, sehr angenähert auch bei der Analyse erhalten.

Ähnliche Versuche mit entsprechenden Ergebnissen wurden in größerer Zahl ausgeführt; an den Resultaten wurde nichts geändert, als an Stelle der konzentrierten Salzsäure eine größere Menge verdünnterer Säure angewendet und die Menge des Chromchlorids noch etwas herabgesetzt wurde.

Daß das bei diesen letzten Versuchen auf das Acetylen wirkende Agens wirklich nur das Chromchlorür ist, geht daraus hervor, daß in Versuchen, bei denen das Acetylen mit Zink und Salzsäure allein unter Druck behandelt wurde, keine wesentliche Veränderung des Acetylens beobachtet werden konnte; bei fernerem Versuchen auch dann nicht, wenn man in den Versuch statt des Chromchlorids andere Chloride wie Eisenchlorür oder Manganchlorür einführte. Das Gelingen der Reduktion ist also ausschließlich an die Anwesenheit von Chromoxydulsalzen geknüpft.

Acetylen kann bekanntlich auch mit Hilfe von verschiedenen anderen Reduktionsmitteln reduziert werden, wobei aber immer Gemische von Äthylen mit Äthan erhalten werden. Das Charakteristische der Wirkung der Chromoxydullösungen besteht darin, daß die Reduktion des Acetylens bei der Stufe des Äthylens stehen bleibt. Da es anderseits möglich ist, die bei der Reduktion entstehende Chromchloridlösung immer wieder in die wirksame Chlorürlösung überzuführen, so ist mit dem Verfahren vielleicht die Aufgabe zu lösen, auch in großem Maßstabe technisch Äthylen aus Acetylen zu gewinnen. Hierfür würde allerdings nicht die Regenerierung des Chromoxyduls mit Hilfe von Zink und Salzsäure in Frage

kommen, sondern die elektrolytische Reduktion, die sich auch ausführen läßt¹⁾.

Daß das Acetylen von Chromoxydulsalzlösungen — wenigstens unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen — nicht weiter als bis zum Äthylen reduziert wird, hängt vielleicht mit der erheblich größeren Löslichkeit des Acetylens gegenüber dem Äthylen in wäßrigen Flüssigkeiten zusammen; vielleicht auch, wie Berthelot annahm, mit der Bildung von Zwischenprodukten, deren Natur noch festzustellen wäre.

Die Reduktions- bzw. Wasserstoff anagernde Wirkung der Chromoxydulsalze ist, wie wir weiter fanden, durchaus nicht auf das Acetylen beschränkt, auch nicht auf Fälle, bei denen es sich darum handelt, dreifache Kohlenstoffbindungen in doppelte überzuführen. Es können vielmehr unter Umständen auch Verbindungen mit doppelter oder dreifacher Kohlenstoffbindung zu gesättigten Verbindungen reduziert werden. So konnten wir z. B. mit Hilfe von Chromchlorür-lösungen Fumar- und Maleinsäure zu Bernsteinsäure und sowohl Zimtsäure aus auch Phenyl-propiolsäure zu Hydrozimtsäure reduzieren.

Reduktion der Malein- und Fumarsäure.

Man reduzierte 10 g käufliches, grünes Chromchlorid mit Hilfe von Zink und konzentrierter Salzsäure, trennte die blaue, zinkhaltige Chromchlorürlösung, ohne sie mit der Luft in Berührung zu bringen, von nicht angegriffenem Zink, überschichtete sie mit Ligroin und fügte zu der Flüssigkeit eine Auflösung von 2 g Maleinsäure in Wasser. Die Lösung wurde etwa eine Stunde auf einer Temperatur von 100° gehalten und wurde, nachdem sie erkaltet war, mehrfach ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieben 1.2 g einer schön kry-stallisierenden Substanz, die sich durch ihren Schmelzpunkt als Bernsteinsäure erwies.

1 g Fumarsäure wurde in eine Lösung eingetragen, die durch Reduktion von ca. 5 g Chromchlorid bereitet worden war, und die man mit Ligroin überschichtet hatte. Das Gemisch wurde eine Stunde auf 100° gehalten und nach Entfernung des Ligroins ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieben 0.6 g Bernsteinsäure.

¹⁾ Vergl. in dieser Beziehung die voranstehende Mitteilung von W. Traube und A. Goodson, sowie das D. R.-P. 115464 der Firma Boehringer & Söhne.

Reduktion der Zimtsäure und Phenyl-propiolsäure.

Sehr auffallend war es, daß es nicht gelang, Zimtsäure durch saure Chromoxydullösungen zu reduzieren. Bei Versuchen, die ebenso angeordnet waren wie die eben beschriebenen mit Fumar- und Maleinsäure, wurde stets unveränderte Zimtsäure zurück erhalten.

Wandte man aber Chromchlorürlösungen an, die mit einer hinreichenden Menge Natronlauge versetzt waren, so erfolgte auch die Reduktion der Zimtsäure.

Man reduzierte ca. 10 g Chromchlorid mit Zink und Salzsäure zu Chlorür, trennte die blaue Lösung vom nicht verbrauchten Zink und versetzte sie, nachdem man sie mit Ligroin überschichtet hatte, mit einer solchen Menge Alkalilauge, daß nach anfänglicher Aussäufung das Zinkhydroxyd wieder in Lösung ging, so daß in der Flüssigkeit nur das ausgeschiedene Chromoxyduloxyd suspendiert blieb. Zu dieser Flüssigkeit fügte man nun eine alkalische Lösung von 0.4 g Zimtsäure und erwärme sie eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Darauf wurde die Flüssigkeit angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieb ein Öl, das beim Reiben mit dem Glasstäbe allmählich erstarrte. Die Substanz schmolz nach dem Umkristallisieren bei 46°, war also Hydrozimtsäure.

Wie bemerkt sei, können auch Fumar- und Maleinsäure mit Hilfe solcher mit Alkali übersättigten Chromchlorürlösungen ebenso gut reduziert werden wie durch die sauren Lösungen.

Der Wirkung der mit Alkali übersättigten Chromchlorürlösung wurde auch eine Lösung von phenylpropiolsaurem Natrium ausgesetzt und es wurde hierbei bei Anwendung von 2 g des letzteren ca. 1 g Hydrozimtsäure erhalten.

Einwirkung von Chromoxydulsalzen auf sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs.

Sehr energisch wirken Chromoxydulsalze auf die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Stickstoffs ein. So entsteht, wie Kohlschütter¹⁾ zeigte, aus Stickoxyd bei der Einwirkung der Salze gleichzeitig Ammoniak und Hydroxylamin.

Wir haben das Verhalten der Chromoxydulsalzlösungen, und zwar saurer sowohl wie der mit Alkali übersättigten, zu anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen des Stickstoffs untersucht.

Bezüglich der Reduktion des Stickoxyduls zu Stickstoff durch Chromosalze sei von mehreren Versuchen hier der folgende angeführt.

¹⁾ B. 37, 3053 [1904].

25 ccm Stickoxydulgas, welches etwa 0.8% fremde Gase enthielt, wurden über Quecksilber in eine graduierte Röbre gefüllt und dazu blaue ammoniakalische Chromchlorürlösung im Überschuß gebracht. Man ließ das Ganze 5 Tage stehen, wobei das Gasvolumen infolge der Entwicklung von Wasserstoff aus der Chromoxydullösung auf 48 ccm anwuchs. Das Gas wurde darauf, um etwa unangegriffenes Stickoxydul zu entfernen, mit einer genügenden Menge Wasser geschüttelt; doch nahm hierbei sein Volumen nicht ab, ein Beweis, daß Stickoxydul nicht mehr vorhanden war. Wurde nunmehr in das Gas ein Palladiumblech eingeführt, so erfuhr jenes eine Kontraktion auf 24 ccm. Dieses Gas erwies sich als Stickstoff, indem ein in daselbe eingeführter brennender Holzspan erlosch.

Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak vermittels Chromchlorürs.

Setzt man zu einer sauren Chromoxydullösung ein Nitrat, so ist binnen kurzer Zeit in der Flüssigkeit Ammoniak nachweisbar; doch erfolgt die Reduktion nicht quantitativ.

Eine mit Alkali versetzte Chromchlorürlösung führt dagegen Salpetersäure vollständig in Ammoniak über, so daß man sich dieses Reduktionsmittels statt der bisher in der Analyse angewandten bedienen könnte, wenn es sich darum handelt, Salpetersäure durch Überführung in Ammoniak quantitativ zu bestimmen.

Bei unseren Versuchen benutzten wir die für die Ausführung derartiger Analysen übliche Apparatur; nur war der Stopfen des zur Aufnahme des Nitrats und des Reduktionsmittels dienenden Destillationskolbens doppelt durchbohrt. Durch die eine Bohrung ging der gewöhnliche Kjeldahlsche Aufsatz, durch die andere war ein Glasrohr geführt, das mit einer Wasserstoffquelle verbunden war, so daß der Apparat mit Wasserstoff gefüllt werden konnte. Dies war nötig, um eine Oxydation des Chromoxyduls durch den Luftsauerstoff zu verhüten.

In den Kolben kam zunächst das zu reduzierende Kaliumnitrat nebst festem Natriumhydroxyd in großem Überschuß. Dann wurde ein Wasserstoffstrom durch die Apparatur geleitet, bis die Luft in dieser durch Wasserstoff verdrängt war. Der Wasserstoffstrom wurde nun unterbrochen und durch dasselbe Zuleitungsrohr Chromchlorürlösung in reichlichem Überschuß zugegeben, doch so, daß die Flüssigkeit alkalisch blieb. Das entstandene Ammoniak wurde nach Verlauf einiger Zeit übergetrieben, in $\frac{n}{10}$ -Salzsäure aufgefangen und der Überschuß der letzteren zurücktitriert.

- I. Angewandt 0.3994 g KNO₃: Ber. 0.0673 g NH₃. Gef. 0.0660 g NH₃.
 II. Angewandt 0.3493 g KNO₃: Ber. 0.0588 g NH₃. Gef. 0.0576 g NH₃.
 III. Angewandt 0.3493 g KNO₃: Ber. 0.0588 g NH₃. Gef. 0.0583 g NH₃.

Reduktion von Hydroxylamin zu Ammoniak durch Chromoxydul-Salze bei Gegenwart von Alkalien.

Bei der Ausführung dieser Reduktion konnte natürlich nicht die Hydroxylaminsalz-Lösung alkalisch gemacht werden, bevor die reduzierende Lösung zugesetzt war, weil sonst ein vorzeitiger Zerfall des Hydroxylamins eingetreten wäre. Man verfuhr deshalb so, daß unter Benutzung des beim vorigen Versuche beschriebenen Apparats der Lösung des Hydroxylamins zuerst die saure Chromolösung zugefügt und dann eine stark konzentrierte Alkalilösung zugegeben wurde, worauf man sogleich mit der Destillation begann.

- I. Angew. 0.3944 g (NH₃O)₂H₂SO₄: Ber. 0.0810 g NH₃. Gef. 0.0798 g NH₃.
 II. Angew. 0.2601 g (NH₃O)₂H₂SO₄: Ber. 0.0536 g NH₃. Gef. 0.0540 g NH₃.

Sehr bemerkenswert war es, daß es nicht gelang, salpetrige Säure quantitativ zu Ammoniak zu reduzieren, selbst dann nicht, als man die mit Alkali übersättigte Chromchlorürlösung anwandte, die, wie erwähnt, Salpetersäure wie auch Hydroxylamin vollständig in Ammoniak überführt. Die bei den Reduktionsversuchen mit Nitrit sich ergebenden Werte für Ammoniak lagen alle weit unter dem theoretischen Werte, besonders dann, als man die Flüssigkeit sofort nach Zugabe des Chromchlorürs zur alkalischen Nitritlösung erhitzte oder wenn man das Chromchlorür einer schon erhitzten alkalischen Nitritlösung zufügte. Die relativ besten Werte wurden erhalten, als man kalte, stark alkalische Nitritlösungen längere Zeit mit dem Reduktionsmittel in Berührung ließ. Vielleicht ist die intermediäre Bildung von Ammoniumnitrit, das anderweitig zerfällt, die Ursache der unbefriedigenden Resultate.

Wir haben schließlich auch versucht, Oxime mit Hilfe von Chromosalzen zu Aminen zu reduzieren, was in der Tat möglich ist, wie am Beispiel des Benzaldoxims festgestellt wurde.

4 g Benzaldoxim wurden in Natronlauge gelöst und zu einer unter Ligroin befindlichen, mit Alkali versetzten Chromchlorürlösung gefügt. Nachdem das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt worden war, wurde das Ligroin abgehoben und die Flüssigkeit mehrerermaß ausgeäthert. Man leitete darauf in die ätherische Lösung, nachdem sie über Natriumsulfat getrocknet worden war, Chlorwasserstoffgas ein. Das sich ausscheidende Chlorhydrat zeigte den Schmelzpunkt des Benzylamin-Chlorhydrats, nämlich 240°. Zur weiteren

Identifizierung wurde das platinchlorwasserstoffsaure Salz der Base hergestellt. Es ergab bei der Analyse einen Gehalt von 31.48% Pt, während die Theorie für platinchlorwasserstoffsäures Benzylamin 31.19% fordert.

183. W. Mosimann und J. Tambor: Versuche zur Synthese des Naringenins.

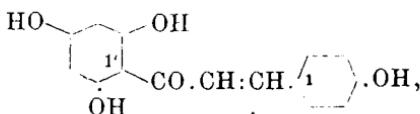
[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 17. Juni 1916.)

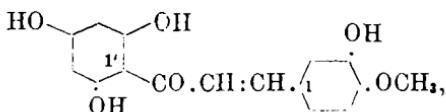
Das in den Blüten von Citrus decumana L. enthaltene Glucosid Naringin zerfällt bei der Hydrolyse in Rhamnose, Dextrose und Naringenin. Weil sich dieses beim Kochen in Phloroglucin und *p*-Cumarsäure spaltet, wurde das Naringenin von Will¹⁾ als *p*-Cumarsäure-ester des Phloroglucins angesehen.

Auf Grund der Arbeiten von A. Sonn²⁾ ist diese Ansicht nicht mehr aufrecht zu erhalten, denn das *p*-Cumaryl-phloroglucin erwies sich als nicht identisch mit dem natürlichen Naringenin. Außerdem konnte H. Frank³⁾ das Naringenin durch katalytische Hydrierung in ein Dihydro-naringenin überführen, das mit dem Phloretin⁴⁾ identisch war.

Franc Tutin⁵⁾ betrachtet das Naringenin als 2'.4'.6'.4-Tetraoxy-chalkon:



d. h. ein unter Wasseraustritt gebildetes Kondensationsprodukt des Acetophloroglucins mit dem *p*-Oxybenzaldehyd. Diese Auffassung besitzt sehr hohe Wahrscheinlichkeit, denn O. Oesterle⁶⁾ konnte zeigen, daß das mit dem Naringenin sehr nahe verwandte Hesperitin:



das 2'.4'.6'.3-Tetraoxy-4-methoxy-chalkon ist.

¹⁾ B. 18, 1322 [1885]; 20, 303 [1887]. ²⁾ B. 46, 4050 [1913].

³⁾ C. 1914, II, 253. ⁴⁾ B. 46, 4051 [1913].

⁵⁾ C. 1911, I, 151. ⁶⁾ Ar. 253, 384 [1915].