

und Äther ist er sehr schwer löslich. Krystallisiert konnte er nicht erhalten werden. Im Schmelzpunktapparat erhitzt, tritt gegen 140° Bräunung ein, über 155° Sinterung und Zersetzung ohne eigentliches Schmelzen.

5.69 mg Sbst.: 9.90 mg CO<sub>2</sub>, 2.67 mg H<sub>2</sub>O, 0.10 mg Asche<sup>20</sup>). — 3.188 mg Sbst.: 0.2606 ccm N (18°, 746 mm). — 5.210 mg Sbst.: 0.425 ccm N (17°, 750 mm). — 3.022 mg Sbst.: 0.252 ccm N (17°, 747 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 46.0, H 4.7, N 10.9.

Gef. » 47.47, » 5.25, » 9.41, 9.48, 9.64.

Mit Zink und Eisessig läßt sich die Substanz zu einem Amin reduzieren, dessen Pikrat jedoch amorph ist. Aus Materialmangel konnte eine weitere Untersuchung nicht erfolgen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

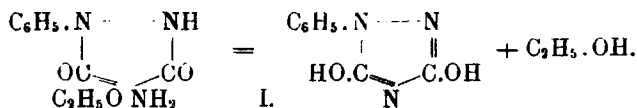
## 204. E. Fromm und E. Nehring: Synthesen von 3-Oxy-5-thio-triazolen.

[Aus d. Institut für Medizin. Chemie in Wien.]

(Eingegangen am 10. April 1923.)

1.2.4-Triazole, welche in 3- und 5-Stellung durch Sauerstoff oder Schwefel substituiert sind, werden vielfach auch Urazole oder Thio-urazole genannt und sind bisher auf verschiedenen Wegen gewonnen worden, z.B. von Pinner<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Harnstoff auf Phenyl-semicarbazid, von Thiele<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Hydrazodicarbonamid über den Schmelzpunkt, von Diels<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Imino-dicarbonssäurehydrazid, von Fromm und seinen Mitarbeitern<sup>4)</sup> aus Persulfo-cyansäure und Hydrazinen. Mit allen diesen Verfahren, auch mit einem sogleich zu erwähnenden Verfahren von Rupe<sup>5)</sup> sind Urazole erhalten worden, welche entweder nur Sauerstoff oder nur Schwefel in 3.5-Stellung enthalten; Stoffe dieser Art, welche Sauerstoff und Schwefel gleichzeitig im Molekül enthalten, sind bisher lediglich von Acree<sup>6)</sup> nach dem von Rupe beschriebenen Verfahren und in neuerer Zeit von Arndt<sup>7)</sup> aus Phenylhydrazo-monothiodicarbonamid gewonnen worden; ähnliche Stoffe dieser Art werden in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Rupe hat Chlorkohlensäure-ester auf 1-Phenyl-semicarbazid einwirken lassen und dabei ein Acylierungsprodukt erhalten, welches sich durch Natronlauge zum Triazol I kondensieren läßt. In der vorliegenden Arbeit ließ man Chlorkohlensäure-ester auf unsubstituiertes Thio-semicarbazid und auf 4-Phenyl-thiosemicarbazid einwirken.



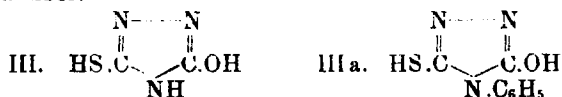
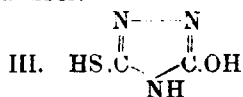
In beiden Fällen entstanden carbäthoxylierte Stoffe der Formeln II und IIa. Daß die Carbäthoxygruppe an dieser und keiner anderen Stelle

<sup>20</sup> Die Mikro-Kohlenwasserstoffbestimmungen verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. E. Philipp.

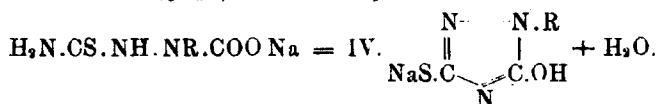
<sup>1)</sup> B. 20, 2358 [1887]. <sup>2)</sup> A. 283, 16, 41. <sup>3)</sup> B. 36, 739, 744 [1903].

<sup>4)</sup> A. 348, 161. <sup>5)</sup> B. 32, 13 [1899]. <sup>6)</sup> B. 37, 618 [1904]. <sup>7)</sup> B. 55, 341 [1922].

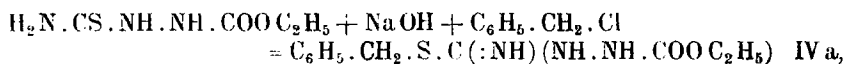
des Thiosemicarbazid-Moleküles eingetreten ist, läßt sich leicht erweisen, weil jede der isomeren Verbindungen, die noch in Betracht kommen könnte, mit Benzaldehyd ein Benzalderivat geben müßte, der neue Stoff jedoch mit dem Aldehyd nicht reagiert. Bei der Behandlung mit Natronlauge gehen die beiden Stoffe von der Formel II und IIa in die Oxy-thiotriazole III und IIIa über.



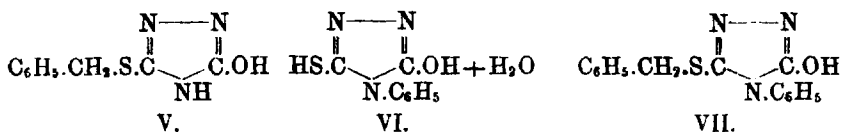
Eine ähnliche Reaktion hat Acree mit 1-Phenyl-thiosemicarbazid angestellt, aus welchem er mit Chlorkohlensäure-ester die entsprechende Verbindung erhalten hat. Er konnte zeigen, daß diese Verbindung bei der Behandlung mit Natronlauge lediglich zum Natriumsalz einer Carbonsäure verseift wird, welches sich bei der Behandlung mit Äthyljodid in den Ester, aus dem es entstanden ist, zurückverwandeln läßt, jedoch beim Erhitzen auf 150° unter Abspaltung von Wasser in das Triazol IV übergeht.



Die Spaltung der Verbindung II mit Alkali gibt keinen Anlaß, sich den Verlauf der Reaktion anders als in den von Acree beschriebenen Fällen vorzustellen. Auch hier kann der Ester zuerst verseift worden und dann die Ringbildung eingetreten sein. Erhitzt man den Ester nur mit einem Äquivalent Alkali in Gegenwart von Benzylchlorid, so verwandelt er sich nach der Gleichung:



in ein alkalilösliches Thiobenzylderivat IVa, welches durch Säuren aus seiner Alkalilösung niedergeschlagen wird. Dieses Thiobenzylderivat spaltet beim Kochen mit weiterem Alkali Alkohol ab und verwandelt sich in das Thiobenzyl-triazol V, welches übrigens auch aus dem entsprechenden Oxy-thio-triazol III durch Benzylchlorid und Natronlauge dargestellt werden kann. Auch der Verlauf der Reaktion zwischen IIIa und Natronlauge scheint zunächst derselbe zu sein, wie in den von Acree beschriebenen Fällen; denn der Ester geht beim Kochen mit Alkali in Lösung und wird aus der erkalteten Lösung durch Salzsäure in Gestalt einer neuen Verbindung gefällt. Diese Verbindung entspricht analytisch der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CS.NH.NH.COOH}$ , also dem nach dem Vorgang von Acree zu erwartenden Verseifungsprodukt. In Wirklichkeit aber ist dieser Stoff nicht die Carbonsäure, sondern das Oxy-thio-triazol VI, welches mit einem Molekül Wasser krystallisiert, das Wasser bei 130° verliert, es aber sofort beim Umkrystallisieren aus wasserhaltigen Lösungsmitteln, ja schon aus 96-proz. Alkohol wieder aufnimmt. Mit dieser Auffassung im Einklange steht es, daß das 1-Carbäthoxy-4-phenyl-thiosemicarbazid IIa beim Kochen mit Benzylchlorid und nur einem Äquivalent Alkali glatt in das Thiobenzyl-oxy-triazol VII übergeht.



### Beschreibung der Versuche.

#### 1-Carbäthoxy-4-phenyl-thiosemicarbazid (IIa).

Der Versuch, diesen Stoff in Chloroform-Lösung darzustellen, führte zu schlechten Ausbeuten, besser verfährt man wie folgt: 16 g (1 Mol.) 4-Phenyl-thiosemicarbazid werden in 100 ccm absol. Alkohol am Rückflußkühler aufgeköcht, wobei nur ein Teil in Lösung geht; darauf setzt man vorsichtig wegen der stürmisch einsetzenden Reaktion 10 g (1 Mol.) chlorkohlensaures Äthyl hinzu, kocht noch etwa 10 Min. und läßt erkalten. Setzt man das Erhitzen länger fort, so findet tiefgreifende Zersetzung des 4-Phenyl-thiosemicarbazids statt, kenntlich an der Ausscheidung von Hydrazin-Chlorhydrat und starkem Geruch nach Phenylsenföhl. Das erkalte Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, woraus sich nach längerem Stehen der Stoff in weißen, amorphen Flocken ausscheidet. Feine Krystalle, Schmp. 141°, durch Versetzen der Eisessig-Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd.

0.1204 g Sbst.: 0.2229 g CO<sub>2</sub>, 0.0622 g H<sub>2</sub>O. — 0.1328 g Sbst.: 20.4 ccm N (16°, 747 mm). — 0.1300 g Sbst.: 0.1270 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 50.18, H 5.47, N 17.57, S 13.40.

Gef. » 50.51, » 5.78, » 17.83, » 13.42.

#### 3-Oxy-4-phenyl-5-thio-triazol (IIIa).

3 g (1 Mol.) 1-Carbäthoxy-4-phenyl-thiosemicarbazid werden mit 0.5 g (1 Mol.) Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser 30 Min. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten säuert man mit verd. Salzsäure an, worauf das freie Triazol in schönen, derben Prismen auskrystallisiert. Wasserhaltige Krystalle aus Alkohol oder Wasser, die bei 130—140° sintern, bei 193° scharf schmelzen.

0.1124 g Sbst.: 0.1889 g CO<sub>2</sub>, 0.0472 g H<sub>2</sub>O. — 0.1057 g Sbst.: 17.85 ccm N (17°, 750 mm). — 0.0816 g Sbst.: 0.0906 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>S + H<sub>2</sub>O. Ber. C 45.48, H 4.28, N 19.90, S 15.18.

Gef. » 45.85, » 4.70, » 19.62, » 15.25.

Der Stoff verliert bei 130° im Revolver-Exsiccator 1 Mol. Wasser:

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. H<sub>2</sub>O 8.53. Gef. H<sub>2</sub>O 8.25.

0.1232 g Sbst.: 23 ccm N (14°, 752 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. N 21.75. Gef. N 21.97.

0.1367 g Sbst. verbrauchen 6.9 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH (Phenol-phthalein). Für eine einbasische Säure ber. 7.1 ccm.

Die wasserfreie Substanz nimmt das Wasser beim Umkrystallisieren aus Alkohol wieder auf. Arndt, der diesen Stoff auf anderem Weg erhalten hat, gibt etwas höhere Schmelzpunkte an. Die Stoffe sind dennoch identisch, wie sich aus den Schmelzpunkten der Disulfide und aus dem ganzen Verhalten ergibt.

#### 3-Oxy-4-phenyl-5-thiobenzyl-triazol (VII).

Aus der vorhergehenden Substanz mit Benzylchlorid und Alkali in siedend alkoholischer Lösung. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 158°.

0.1098 g Sbst.: 14.1 ccm N (15°, 751 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. N 14.84. Gef. N 15.04.

Denselben Stoff bekommt man aus 1-Carbäthoxy-4-phenyl-thiosemicarbazid IIa mit je einem Äquivalent Alkali und Benzylchlorid.

0.1079 g Sbst.: 13.7 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{15}H_{13}ON_3S$ . Ber. N 14.84. Gef. N 14.88.

### 3-Oxy-4-phenyl-5-thio-triazol-bleisalz.

Aus der Eisessig-Lösung von IIIa durch Fällen mit Bleiacetat. Fast weiße Krystalle aus Eisessig.

0.1321 g Sbst.: 17.3 ccm N (13°, 748 mm). — 0.2167 g Sbst.: 0.1177 g  $PbSO_4$ .

$C_{16}H_{12}O_2N_6S_2Pb$ . Ber. N 15.24, Pb 37.57.

Gef. » 15.39, » 37.11.

Das Bleisalz läßt sich durch Kochen mit Benzylchlorid in das Benzylprodukt VII durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in das Oxy-thio-triazol IIIa überführen.

### 2-Benzoyl-3-oxy-4-phenyl-5-thiobenzyl-triazol.

Aus dem Benzylthio-triazol VII nach Schotten-Baumann. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 122°.

0.1239 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 753 mm). — 0.1179 g Sbst.: 0.0721 g  $BaSO_4$ .

$C_{22}H_{17}O_2N_3S$ . Ber. N 10.85, S 8.28.

Gef. » 10.83, » 8.40.

### Methyl-3-oxy-4-phenyl-5-thiobenzyl-triazol.

Aus Benzylthio-triazol VII durch Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 126°.

0.1083 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{16}H_{15}ON_3S$ . Ber. N 14.14. Gef. N 14.24.

### 3-Oxy-4-phenyl-5-thio-triazol-phenylhydrazinsalz.

Aus dem Thiotriazol IIIa durch Kochen mit einem Äquivalent Phenyl-hydrazin in alkohol. Lösung. Weiße Krystalle aus Alkohol. Schmp. 169°.

0.1025 g Sbst.: 20.75 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{14}H_{15}ON_5S$ . Ber. N 23.25. Gef. N 23.34.

### Disulfid aus 3-Oxy-4-phenyl-5-thio-triazol.

Wird eine alkoholische Lösung des Triazols IIIa mit Bromwasser versetzt, so wird das Brom entfärbt und es scheidet sich das in der Überschrift genannte Disulfid aus. Krystalle aus Eisessig, Schmp. 286°, unlöslich in Äther, Alkohol und Chloroform. (Arndt gibt für die Verbindung den Schmp. 284—285° an.)

0.0884 g Sbst.: 0.1612 g  $CO_2$ , 0.0274 g  $H_2O$ . — 0.0788 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 753 mm). — 0.0973 g Sbst.: 0.1204 g  $BaSO_4$ .

$C_{16}H_{12}O_2N_6S_2$ . Ber. C 49.95, H 3.13, N 21.95, S 16.67.

Gef. » 49.75, » 3.47, » 21.98, » 16.67.

Das Disulfid wird durch Kochen mit Alkali gespalten, wobei im wesentlichen das Natriumsalz des Triazols IIIa entsteht, außerdem bildet sich deutlich schweflige Säure. Der Teil des Reaktionsproduktes, aus welchem die schweflige Säure abgespalten worden ist, konnte bisher nicht gefaßt werden.

### Dicarbäthoxy-semicarbazid.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäure-äthylester auf Thiosemicarbazid in Benzol-Lösung entstehen fast immer Gemenge, deren Trennung so gut wie nie geglückt ist. In einem Falle gelang es, einen Stoff vom Schmp. 130° zu isolieren, welcher frei von Schwefel war und, nach der Analyse, die in der Überschrift genannte Substanz sein dürfte.

0.1290 g Sbst.: 0.1817 g  $CO_2$ , 0.0783 g  $H_2O$ . — 0.0989 g Sbst.: 16.2 ccm N (16°, 753 mm).

$C_7H_{13}O_5N_3$ . Ber. C 38.16, H 6.41, N 19.09.

Gef. » 38.42, » 6.79, » 19.17.

## 1-Carbäthoxy-thiosemicarbazid (II).

Zu einer Lösung von Thiosemicarbazid in etwa dem 10-fachen absol. Alkohols setzt man die äquivalente Menge Chlorkohlensäure-äthylester und kocht  $\frac{1}{2}$  Stde. Weiße Krystalle aus Alkohol, Schmp. 184°. Beständig gegen Säuren, kondensiert sich mit Benzaldehyd nicht, wird aber durch Kochen mit Alkali verändert.

0.1091 g Sbst.: 0.1187 g  $\text{CO}_2$ , 0.0597 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1121 g Sbst.: 24.8 ccm N (15°, 749 mm). — 0.1256 g Sbst.: 0.1819 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ . Ber. C 29.42, H 5.55, N 25.77, S 19.64.  
Gef. » 29.68, » 6.12, » 25.84, » 19.89.

## 1-Carbäthoxy-S-benzyl-i-thiosemicarbazid (IVa).

Entsteht durch Kochen von 8 g der eben beschriebenen Substanz II mit 6 g Benzylchlorid und 2 g Natriumhydroxyd und 50 ccm Alkohol. Lange, weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 145°. (Arndt, der diesen Stoff auf anderem Wege gewonnen hat, gibt einen Schmp. von 147° an.)

0.1053 g Sbst.: 0.2020 g  $\text{CO}_2$ , 0.0594 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0975 g Sbst.: 13.9 ccm N (15°, 750 mm). — 0.1310 g Sbst.: 0.1231 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ . Ber. C 52.15, H 5.97, N 16.57, S 12.67.  
Gef. » 52.33, » 6.31, » 16.68, » 12.90.

## 3-Oxy-5-thio-triazol-bleimercaptid.

Kocht man Carbäthoxy-thiosemicarbazid II mit 2 Äquivalenten Natriumhydroxyd in wäßriger Lösung, so spaltet sich Alkohol ab und es bildet sich Triazol III, welches als Mercaptan in der alkalischen Lösung bleibt. Säuert man mit Eisessig an und versetzt man mit Bleiacetat, so bildet sich das entsprechende Bleimercaptid. Weiße Krystalle aus Eisessig.

0.1019 g Sbst.: 16.7 ccm N (13°, 752 mm). — 0.1326 g Sbst.: 0.0924 g  $\text{PbSO}_4$ .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Pb}$ . Ber. N 19.13, Pb 47.15.  
Gef. » 19.35, » 47.59.

## 3-Oxy-5-thio-triazol (III).

Wird am besten aus dem Bleisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine schwach essigsäure, warme Aufschwämmung gewonnen. Feinkrystallines Pulver, Schmp. 202° aus Alkohol. Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Aceton, unlöslich in Äther. (Arndt, der diesen Stoff auf anderem Wege gewonnen hat, gibt einen Schmp. von 206° an.)

0.1264 g Sbst.: 0.0941 g  $\text{CO}_2$ , 0.0329 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1193 g Sbst.: 37.2 ccm N (17°, 747 mm). — 0.1067 g Sbst.: 0.2159 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}_3\text{S}$ . Ber. C 20.50, H 2.58, N 35.89, S 27.37.  
Gef. » 20.31, » 2.91, » 36.07, » 27.81.

0.1014 g Sbst. verbrauchen 8.26 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH. Für eine einbasische Säure ber. 8.68 ccm.

## 3-Oxy-5-thiobenzyl-triazol (V).

Aus Carbäthoxy-thiosemicarbazid II durch Kochen mit 2 Äquiv. Alkali und Benzylchlorid in wäßriger Lösung. Derselbe Stoff entsteht auch aus dem oben beschriebenen Bleisalz des Triazols in alkohol. Lösung mit Benzylchlorid, endlich aus 1-Carbäthoxy-S-benzyl-i-thiosemicarbazid IVa durch Kochen mit einem Äquiv. Alkali. Weiße Blättchen aus Alkohol, Schmp. 182°, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkali.

0.1295 g Sbst.: 0.2488 g  $\text{CO}_2$ , 0.0567 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1146 g Sbst.: 20.1 ccm N (13°, 747 mm). — 0.1302 g Sbst.: 0.1490 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3\text{S}$ . Ber. C 52.16, H 4.39, N 20.31, S 15.49.  
Gef. » 52.41, » 4.90, » 20.58, » 15.72.

## 3-Oxy-5-thio-triazol-phenylhydrazinsalz.

Aus äquiv. Mengen beider Komponenten in alkohol. Lösung. Schwach gelbe Krystalle. Schmp. 155° aus Alkohol.

0.1079 g Sbst.: 29.0 ccm N (16°, 749 mm).

$C_8H_{11}ON_3S$ . Ber. N 31.10. Gef. N 31.29.

## Diäcetyl-3-oxy-5-thiobenzyl-triazol.

Durch Kochen von Thiobenzyl-triazol V mit Essigsäure-anhydrid. Zähes Öl, welches bei der Behandlung mit Alkohol fest wird. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 89°.

0.0975 g Sbst.: 12.2 ccm N (14°, 742 mm). — 0.1324 g Sbst.: 0.1099 g  $BaSO_4$ .

$C_{13}H_{13}O_3N_3S$ . Ber. N 14.43, S 11.01.

Gef. » 14.53, » 11.40.

## Disulfid aus 3-Oxy-5-thio-triazol.

Aus dem Thio-triazol III durch Bromwasser. Krystalle aus Alkohol, Schmp. 245°. Der Stoff ist, im Gegensatz zu dem von Arndt dargestellten, frei von Krystallwasser, hat indessen den gleichen Schmelzpunkt.

0.0857 g Sbst.: 26.66 ccm N (15°, 749 mm). — 0.1378 g Sbst.: 0.2791 g  $BaSO_4$ .

$C_4H_4O_2N_6S_2$ . Ber. N 36.20, S 27.61.

Gef. » 36.26, » 27.85.

Durch Behandlung mit Alkali wird das Disulfid gespalten, wobei im wesentlichen das Thio-triazol III zurückerhalten wird. Das andere Spaltungsprodukt, welches unter Abspaltung von schwefliger Säure entsteht, konnte bisher nicht isoliert werden.

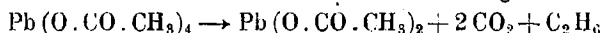
## 205. Otto Dimroth und Robert Schweizer: Bleitetraacetat als Oxydationsmittel.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Bleitetraacetat, das aus Mennige und Eisessig bequem und in beliebigen Mengen herzustellen ist<sup>1)</sup>, hat als Oxydationsmittel früher keine Anwendung gefunden; bei der Darstellung des Chinizarinchinons und hydroxylierter Oxy-anthradichinone haben wir es dem Bleisuperoxyd vorgezogen<sup>2)</sup>, weil man es in berechneter Menge anwenden kann und dadurch die in gewissen Fällen sehr lästige Trennung vom überschüssigen Bleisuperoxyd erspart. Eine Lösung von Bleitetraacetat in Eisessig kann auch für oxydimetrische Titration Verwendung finden<sup>3)</sup>.

Bei dieser Gelegenheit hat der eine von uns beobachtet, daß Bleitetraacetat, in Essigsäure-anhydrid gelöst, beim Kochen rasch reduziert wird, und daß dabei neben Kohlendioxyd ein brennbares Gas entsteht. Man konnte eine Reaktion nach der Gleichung:



vermuten, und wir untersuchten deshalb den Vorgang näher. Wir fanden,

<sup>1)</sup> Hutchinson und Pollard, Soc. 69, 212 [1896]; Colson, C. r. 136, 1664 [1903]; elektrolytische Oxydation: Schall und Melzer, Z. El. Ch. 28, 474 [1922]; siehe auch Beschreibung der Versuche.

<sup>2)</sup> Dimroth und Kämmerer, Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. 53, 484, 487 [1920]; Dimroth und Hileker, B. 54, 3058 [1921].

<sup>3)</sup> Dimroth und Frister, B. 55, 1231 [1922].