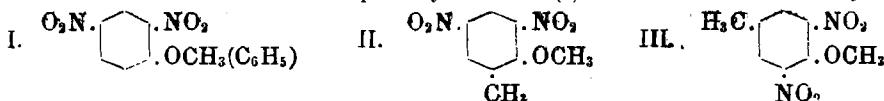


221. W. Borsche: Über den Austausch von .OR gegen andere Radikale in Nitrophenol-äthern.

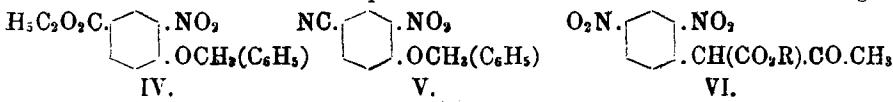
[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 7. April 1923.)

Im Verlauf einer demnächst an anderer Stelle zu veröffentlichtenden Untersuchung über 1.3-Dinitro-2.4.6-trichlor-benzol, die ich vor einiger Zeit mit Hrn. W. Trautner zusammen durchgeführt habe, fanden wir, daß nicht nur im 1.3-Dinitro-chlor-resorcin-diäthyläther, $(NO_2)_2C_6HCl(OCH_2C_6H_5)_2$, sondern auch in der entsprechenden Diphenylverbindung $(NO_2)_2C_6HCl(OCH_2C_6H_5)_2$ die verätherten Phenol-Hydroxyle beim Erwärmen mit alkohol. Hydrazin-Lösung glatt durch $.NH.NH_2$ ersetzt werden. Diese Beobachtung war für uns einigermaßen überraschend, da Diphenyläther und seine Abkömmlinge im allgemeinen für recht beständige Verbindungen gelten. Ich bin ihr deshalb gelegentlich etwas weiter nachgegangen, um so mehr, als sich die in der Literatur zerstreuten Angaben über Erscheinungen ähnlicher Art, abgesehen von der Umsetzung nitrierter Phenol-äther mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr, im wesentlichen auf die Alkyläther der Pikrinsäure beziehen. Meine Versuche erstreckten sich außer auf 2.4-Dinitro-anisol und 2.4-Dinitro-diphenyläther (I) auch auf die Methyl-



äther von 3.5-Dinitro-kresol-2 (II) und 3.5-Dinitro-kresol-4 (III), auf die Methyl- und Phenyläther des 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-äthylesters (IV) und des zugehörigen Nitrils (V), und in einem Fall auch auf *o*- und *p*-Nitro-anisol. Alle diese Verbindungen



habe ich, soweit Aussicht auf Erfolg vorhanden war, der Reihe nach unter vergleichbaren Bedingungen mit Ammoniak, Anilin, Hydrazin, Phenyl-hydrazin und Na-Aacetessigester zusammengebracht. Dabei hat sich ergeben, daß sich $.NH.NH_2$ am leichtesten an Stelle von OR in den nitrierten Benzolkern einführen läßt, und außerdem, daß die Phenyläther der nitrierten Phenole den Alkyläthern bei Umsetzungen dieser Art an Reaktionsfähigkeit erheblich überlegen sind. So liefert wohl 2.4-Dinitro-diphenyläther, aber nicht 2.4-Dinitro-anisol, mit Anilin erhitzt, 2.4-Dinitro-diphenylamin. 2.4-Dinitro-anisol reagiert kaum mit Na-Aacetessigester unter denselben Bedingungen, unter denen 2.4-Dinitro-diphenyläther 45% der Theorie an α -[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigester (VI) liefert usw.

Die Tatsache, daß sich OR in *o*, *p*-dinitrierten Phenoläthern vielfach ähnlich leicht durch andere Radikale substituieren läßt wie Cl oder Br, scheint mir zunächst ein gewisses theoretisches Interesse zu besitzen. Denn sie beweist, daß sich der Austausch in beiden Fällen nicht unmittelbar nach folgendem Schema vollzieht: $(O_2N)_2C_6H_3[OR](Cl, Br) + H_2.NH.NH_2 = (O_2N)_2C_6H_3.NH.NH_2 + H_2.OR(Cl, Br)$, sondern über unbeständige Anlagerungsprodukte hinweg, wie ich das schon früher¹⁾ angenommen und be-

¹⁾ A. 386, 356 ff. [1912].

gründet habe. Sie hat aber auch praktische Bedeutung, wenn, wie in der Reihe des 3,5-Dinitro-*o*-kresols und des 3,5-Dinitro-*p*-kresols, die Phenol-äther leichter zugänglich sind als die entsprechenden Halogenverbindungen. Zudem lassen sich unter Umständen mit Hilfe der nitrierten Phenol-äther Reaktionen durchführen, deren Verwirklichung auf andere Weise bisher überhaupt nicht glatt gelungen ist. Das soll in der nächsten Abhandlung am Beispiel des β -2,4-Dinitrophenyl-hydroxylamins gezeigt werden.

Beschreibung der Versuche.

A. Ausgangsmaterialien.

1. 2,4-Dinitro-anisol (I): Dargestellt durch Eingießen von 2.3 g Na in 50 ccm Methylalkohol in eine heiße Lösung von 21 g 2,4-Dinitro-chlorbenzol in 75 ccm Methylalkohol. Tiefrote Färbung (Bildung des Anlagerungsproduktes), die bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad unter NaCl-Abscheidung in Orange übergeht. Beim Abkühlen krystallisiert die Hauptmenge des Phenol-äthers in langen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 88° aus, der Rest aus den eingeengten Mutterlaugen davon.

2. 2,4-Dinitro-diphenyläther (I): In einem 2-l-Rundkolben werden 9.2 g Na in 200 g geschmolzenem Phenol gelöst und 8 Stdn. mit 82 g 2,4-Dinitro-chlor-benzol in 200 ccm Benzol auf dem Wasserbade gekocht. Dann Benzol und Phenol mit Dampf abblasen, Rückstand aus 1 l Alkohol umkrystallisieren. Ausbeute beim Aufarbeiten der Mutterlaugen nahezu theoretisch.

3. 3,5-Dinitrokresol-2-methyläther (II): Aus Kresol-2-methyläther durch Nitrieren nach den Angaben von Städel²⁾. Aus 10 g nach dem Ausziehen des Rohproduktes mit Natriumcarbonat-Lösung und Umkristallisieren aus 75 ccm Methylalkohol 10 g hellgelbe, weiche Nadeln, Schmp. 72°, während Blanksma³⁾ für den aus 4-Amino-3,5-dinitro-kresol-2-methyläther durch Diazoreaktion gewonnenen Stoff Schmp. 67° angibt.

0.1118 g Sbst.: 12.75 ccm N (19°, 762 mm).

$C_8H_8O_5N_2$. Ber. N 13.43. Gef. N 13.32.

4. 3,5-Dinitrokresol-4-methyläther (III): Ausbeute daran bei direktem Nitrieren von *p*-Kresol-methyläther, wie schon Städel⁴⁾ angibt, gering (aus 10 g etwa 1 g), besser aus Dinitro-*p*-kresol-silber und JCH_3 : 19.8 g Dinitro-*p*-kresol in 250 ccm heißem Wasser + 6.9 g Kaliumcarbonat werden mit 17 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser gefällt, der Niederschlag mit Wasser und Methylalkohol gut ausgewaschen und, in Methylalkohol aufgeschwemmt, mit einem kleinen Überschuß von Jodmethyl kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 123°, Ausbeute 10 g.

5. 3-Nitro-anissäurenitril (V): 13.3 g Anissäurenitril werden anteilsweise in 65 ccm Salpetersäure (D. 1.52) eingetragen, die mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wird. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. gießt man auf Eis und kristallisiert den Niederschlag aus 600 ccm heißem Methylalkohol um. Gelbliche weiße, flache Nadelchen, Schmp. 152° (Henry: 149—150°⁵⁾), Ausbeute 17 g.

6. 3-Nitro-anissäure-äthylester (IV): Aus 10 g 3-Nitro-anissäure (durch Nitrieren von Anissäure unter den oben angegebenen Bedingungen; aus 15.2 g nach dem Umkristallisieren aus 50-proz. Alkohol etwa 19 g vom Schmp. 186—187°), durch 2-stündiges Kochen mit 50 ccm Alkohol + 5 ccm

²⁾ A. 217, 154 [1883]. ³⁾ C. 1911, I 68. ⁴⁾ A. 217, 170 [1883]. ⁵⁾ B. 2, 668 [1868].

Schwefelsäure. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 99—100°, wie angegeben.

7. 3-Nitro-4-phenoxy-benzonitril (V): Aus 3-Nitro-4-brombenzonitril und Phenol-natrium wie 2,4-Dinitro-diphenyläther. Aus Methylalkohol schiefwinklige, gelbliche Prismen vom Schmp. 79°.

0.0965 g Sbst.: 9.7 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{13}H_8O_3N_2$. Ber. N 11.70. Gef. N 11.70.

8. 3-Nitro-4-phenoxy-benzoësäure-äthylester (IV): Aus 3-Nitro-4-brom-benzoësäure-äthylester und Phenol-natrium wie das Nitril. Aus Alkohol hellgelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 93—94°.

0.1249 g Sbst.: 0.2880 g CO₂, 0.0534 g H₂O.

$C_{15}H_{13}O_5N$. Ber. C 62.69, H 4.56. Gef. C 62.92, H 4.78.

B. Umsetzungen.

J. Mit Ammoniak.

1. 2,4-Dinitro-anisol: 1 g wurde 1 Tag im lose verschlossenen Kölbchen mit 15 ccm Alkohol + 2 ccm konz. wäßrigem Ammoniak auf 40—50° erwärmt. Am nächsten Morgen hatte sich neben Dinitro-anisol etwas Dinitro-anilin abgeschieden, aber nur so viel, daß es gerade zu einigen Schmp.-Bestimmungen ausreichte.

2. 2,4-Dinitro-diphenyläther: 1.3 g gab unter genau denselben Bedingungen am Gefäßboden eine zusammenhängende Kruste gelber Krystalle von 2,4-Dinitro-anilin, die sich durch vorsichtiges Erwärmen mit Alkohol leicht von dem nicht umgesetzten Rest des Dinitro-diphenyläthers befreien ließen.

II. Mit Anilin.

1. 2,4-Dinitro-anisol: 1 g wurde mit 1.5 g Anilin 2 Stdn. im Metallbad auf 180° erhitzt, nachdem es nach 2-stündiger Digestion bei 150° größtentheils unverändert geblieben war. Dunkelrote, harzige Schmelze, aus der sich weder 2,4-Dinitro-diphenylamin, noch sonst ein krystallisierter Stoff isolieren ließ.

2. 2,4-Dinitro-diphenyläther⁶⁾: 1.3 g davon lieferten, in der gleichen Weise mit Anilin behandelt, ein Reaktionsprodukt, das mit verd. Salzsäure und danach mit etwas Alkohol erwärmt, schnell krystallin wurde. Nach dem Umkristallisieren daraus rote Nadeln vom Habitus und Schmp. (155—156°) des 2,4-Dinitro-diphenylamins; Ausbeute 1 g.

Dinitro-*o*-kresol-methyläther und Dinitro-*p*-kresol-methyläther wurden bei den entsprechenden Versuchen wenigstens zum Teil, 3-Nitro-4-phenoxy-benzonitril fast völlig unverändert zurückgewonnen.

III. Mit Hydrazin.

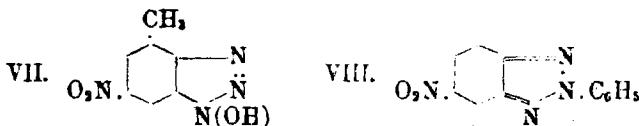
1. 2,4-Dinitro-anisol: 2 g in 20 ccm heißem Alkohol wurden mit 0.55 g käuflichem 90-proz. Hydrazin-Hydrat 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Mischung färbte sich sofort tiefrot und begann nach einigen Minuten die charakteristischen roten Nadeln des 2,4-Dinitro-phenylhydrazins abzuscheiden. Schmp. 197—198° unter Zersetzung, Ausbeute nahezu theoretisch.

2. 2,4-Dinitro-diphenyläther⁶⁾: Bedingungen wie oben; Umsetzung bereits nach wenigen Minuten beendet, Ausbeute aus 2.6 g 2 g. Das abgespaltene Phenol war in den Mutterlaugen durch den Geruch und die üblichen Reaktionen leicht nachzuweisen.

3. 3,5-Dinitro-kresol-2-methyläther: 1.06 g des Äthers in 11 ccm Alkohol wurden mit einer Lösung von 0.3 g Hydrazin-Hydrat in

⁶⁾ siehe auch W. Trautner, Inaug.-Dissertat., Göttingen 1922, S. 67.

4 ccm Alkohol vermischt. Die Mischung nahm schnell eine dunkelgrüne Färbung an, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad über Dunkelrot in Orange überging, während zugleich gelbe Nadelchen auszukristallisieren begannen. Sie lösten sich spielend in Wasser und stellten das Hydrazinsalz des 4-Methyl-6-nitro-benzazimidols (VII) dar. Dieses selbst



fällt aus der Lösung durch verd. Salpetersäure in gelblichen Flocken aus; aus verd. Alkohol krystallisiert es in hellgelben Blättchen, die sich bei 225° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzen.

0.1554 g Sbst.: 39.3 ccm N (19°, 745 mm).

C₇H₆O₃N₄. Ber. N 28.87. Gef. N 28.90.

Die Ausbeute daran ist mäßig, da ein Teil des angewandten Hydrazins durch Salzbildung mit bereits gebildetem Azimidol der Umsetzung mit noch vorhandenem Äther entzogen wird. Wendet man von vornherein die doppelte Menge Hydrazin-Hydrat an, so wird sie nahezu quantitativ.

4. 3,5-Dinitro-kresol-4-methyläther: Die mit 0.3 g Hydrazin-Hydrat versetzte Lösung des Äthers färbt sich sofort rot und scheidet bereits nach kurzem Erwärmen rote Nadeln des Azimidolsalzes ab. Da 4-Methyl-2,6-dinitro-phenylhydrazin daneben nicht nachzuweisen war, wurden weitere 0.3 g Hydrazin-Hydrat hinzugefügt und der Versuch durch 1/2-stündiges Kochen zu Ende geführt, das abgesaugte Reaktionsprodukt in heißem Wasser gelöst und die tief orangefarbene Lösung mit Salpetersäure übersättigt. Farbumschlag noch hellgelb, nach einigen Augenblicken erstarrt die Mischung plötzlich zu einem dünnen Brei von 6-Methyl-4-nitro-benzazimidol. Es ist reichlich löslich in heißem Wasser, noch leichter in heißem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in feinen, hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln wieder herauskommt. Schmp. 241° unter Zersetzung.

0.1732 g Sbst.: 0.2744 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

C₇H₆O₃N₄. Ber. C 43.25, H 3.11. Gef. C 43.45, H 3.42.

5. 3-Nitro-anissäurenitril: Als 1.78 g davon in 50 ccm Alkohol mit 0.6 g Hydrazin-Hydrat auf dem Wasserbade erwärmt wurden, färbte sich die Flüssigkeit erst gelb, dann rot. Nach 1/2 Stde. krystallisierten die ersten Nadeln von 3-Nitro-4-hydrazino-benzonitril⁷⁾ aus, die Umsetzung war aber erst nach 8-stündigem Erhitzen einigermaßen vollständig. Ausbeute an Rohprodukt nach dem Ausziehen mit 25 ccm heißem Alkohol etwa 1.5 g (85% der Theorie) vom Schmp. 221—222°; in den Mutterlaugen ließ sich eine weitere geringe Menge davon neben unverändertem Nitro-anissäurenitril nachweisen. Bequemstes Verfahren für die Darstellung des Hydrazins, da Anissäurenitril aus p-Anisidin leicht zu erhalten ist (es kann natürlich auch durch p-Athoxy-benzonitril aus p-Phenetidin ersetzt werden) und sich viel glatter als p-Brom-benzonitril nitrieren lässt.

6. 3-Nitro-4-phenoxy-benzonitril: Das Gemisch aus 2.4 g des Nitrils in 50 ccm heißem Alkohol und 0.6 g Hydrazin-Hydrat färbt sich

⁷⁾ B. 54, 660 [1921].

sogleich tiefrot und gerinnt beim Erhitzen auf dem Wasserbade nach etwa 5 Min. zu einem festen Krystallkuchen von Cyan-nitro-phenylhydrazin. Ausbeute daran nach dem Auswaschen mit Alkohol 1.78 g entsprechend der Theorie, Schmp. 221—222°.

7. 3-Nitro-anissäure-äthylester: Der Versuch wurde durchgeführt mit 2.35 g Ester in 25 ccm Alkohol und 0.6 g Hydrazin-Hydrat; Kochdauer 8 Stdn. Der über Nacht auskrystallisierte rohe 3-Nitro-4-hydrazino-benzoësäure-äthylester wurde zur Entfernung unveränderten Anissäure-esters in heißer verd. Salzsäure gelöst, filtriert, durch Natriumacetat wieder ausgefällt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 103°⁸⁾). Ausbeute 1.22 g.

8. 3-Nitro-4-phenoxy-benzoësäure-äthylester: Angewandt 2.87 g Ester in 50 ccm Alkohol, 0.6 g Hydrazin-Hydrat. Kochdauer 4 Stdn., dann auf die Hälfte eingeeengt, aufgearbeitet wie unter 7. Ausbeute an Nitro-hydrazino-benzoësäure-äthylester 1.8 g.

9. o-Nitro-anisol: a) 3 g o-Nitro-anisol wurden in 25 ccm Alkohol mit 2 g Hydrazin-Hydrat 14 Stdn. gekocht; danach der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit viel Wasser verdünnt und ausgeäthert (Äther-Rückstand 2.15 g). Die stark eingeeigte wäßrige Flüssigkeit erstarrte nach dem Erkalten auf Zugabe von rauchender Salzsäure zu einem dicken Brei von Benzazimidol. Ausbeute daran nach dem Umkristallisieren und Trocknen bei 110°: 0.7 g.

b) 3 g o-Nitro-anisol mit 10 ccm Alkohol und 2 g Hydrazin-Hydrat 7 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten im Rohr nur geringer Überdruck. Rohrinhalt aufgearbeitet wie vorher. Äther-Rückstand 0.3 g, erstarrt z.T. in bräunlichgelben, leicht in Alkohol löslichen Blättchen, die von verd. Salzsäure mit tiefroter Farbe aufgenommen werden. Ausbeute an Benzazimidol 1.8 g ($\frac{2}{3}$ der Theorie).

10. o-Nitro-diphenyläther⁹⁾: Ausbeute an Benzazimidol nach Vorschrift 9a aus 4.3 g etwa 1.4 g, nach Vorschrift 9b etwa 2 g.

Schließlich habe ich in diesem Zusammenhang noch einige Vergleichsversuche über die Bildung von Benzazimidol aus o-Chlor-nitro-benzol und Hydrazin-Hydrat angesetzt. Es wurden erhalten aus 3.2 g o-Chlor-nitro-benzol und der gleichen Menge Hydrazin-Hydrat nach Vorschrift 9a ca. 1.1 g, nach 9b ca. 2 g, und etwa ebensoviel, als die Ausgangsmaterialien in 20 g Hexalin 7 Stdn. im offenen Gefäß auf 145° erhitzt wurden.

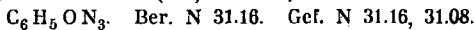
Benzazimidol¹⁰⁾ krystallisiert aus der 20-fachen Menge kochenden Wassers in langen, farblosen Nadeln; sie enthalten Krystallwasser, das sie auch im evakuierten Exsiccator nur langsam, schnell und vollständig im Trockenschränke bei 110° abgeben. Lufttrocken schmelzen sie bei 104° unter lebhafter Gasentwicklung, erstarren dann wieder und verflüssigen sich endgültig bei 157—158°, nach dem Trocknen bei 110° ohne jegliches Sintern sogleich bei dieser bisher allein als Schmp. angegebenen Temperatur.

8) B. 54, 661 [1921].

9) Zuerst erhalten von Häußermann und Teichmann, B. 29, 1146 [1896]; dargestellt nach der Vorschrift für m-Nitro-phenyläther von Ullmann und Spohnagel, A. 350, 103 [1903], aus o-Chlor-nitro-benzol und Na-phenolat. Ausbeute aus 6.3 g nach 5-stündigem Erhitzen 6 g, gelbes Öl vom Sdp.₂₀ 205—210°.

10) siehe darüber auch Nietzki und Braunschweig, B. 27, 3381 [1895]; Zincke und Schwarz, A. 311, 329 [1900].

0.0558 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 15.1 ccm N (18°, 746 mm). — 0.1010 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 27.1 ccm N (17°, 748 mm).



11. *p*-Nitro-anisol: 3 g, mit 20 ccm Alkohol und 2 g Hydrazin-Hydrat 7 Stdn. auf 105° erhitzt, waren nach dem Erkalten unverändert wieder auskristallisiert, während die *o*-Verbindung unter denselben Verhältnissen zu $\frac{1}{3}$ in Benzazimidol umgewandelt wurde.

IV. Mit Phenyl-hydrazin.

1. 2,4-Dinitro-anisol: 2 g in 20 ccm Alkohol krystallisierten nach 2-tägigem Erhitzen mit 1.1 g Phenyl-hydrazin fast vollständig wieder aus. Daneben war nur so wenig 2-Phenyl-5-nitro-pseudoazimidobenzol (VIII) gebildet, daß es sich nicht in reiner Form isolieren ließ.

2. 2,4-Dinitro-diphenyläther: 2.6 g gaben schon nach eintägiger Einwirkung so viel Pseudoazimido-Verbindung, daß der Versuch abgebrochen werden konnte. Aus viel siedendem Alkohol hellbraune, stark glänzende Blättchen, Schmp. 176—178°, übereinstimmend mit den Angaben von Willgerodt¹¹⁾.

3. 3,5-Dinitro-kresol-2-methyläther: 1.06 g in 10 ccm Alkohol lieferten bei 12-stündigem Erhitzen mit 0.6 g Phenyl-hydrazin 0.15 g 7-Methyl-2-phenyl-5-nitro-pseudoazimidobenzol, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 164°.

0.1091 g Sbst.: 0.2448 g CO₂, 0.0394 g H₂O.



4. 3,5-Dinitro-kresol-4-methyläther, { reagierten bei 2-tägigem Kochen
5. 3-Nitro-anissäurenitril, { nicht nachweislich mit der äquivalente Menge Phenyl-
6. 3-Nitro-4-phenoxy-benzonitril } hydrazin.

V. Mit Na-Aacetessigsäure-äthylester.

1. 2,4-Dinitro-anisol: Der Versuch wurde ebenso angesetzt, wie es Jackson und Earle¹²⁾ für 2,4,6-Trinitro-diphenyläther angeben (1.38 g Na in 24 ccm absol. Alkohol, dazu 7.8 g Acetessigester, dann 6 g Dinitro-anisol in 50 ccm Benzol), und nach 3 Tagen aufgearbeitet, indem mit 150 ccm Wasser ausgeschüttelt und der hellrote Auszug mit verd. Salpetersäure übersättigt wurde. Milchige Trübung, die sich am nächsten Morgen als dünne Krystallhaut auf dem Gefäßboden niedergeschlagen hatte. Nach dem Umkristallisieren aus einigen Tropfen Alkohol derbe gelbe Nadeln, Schmp. 97—98°, Misch-Schmp. mit α -2,4-Dinitrophenyl-acetessigester (VI) unverändert. Aus der Benzolschicht wurden beim Aufarbeiten über 5.8 g Dinitro-anisol zurückgewonnen.

2. 2,4-Dinitro-diphenyläther: 7.8 g davon lieferten bei der gleichen Arbeitsweise 3.25 g reinen α -2,4-Dinitrophenyl-acetessigester (Theorie: 7.4 g). Die Benzolschicht hinterließ beim Verdunsten ein gelbes Öl; es erstarrte erst, nachdem das Phenol daraus mit Dampf abgeblasen und die nichtflüchtigen alkali-löslichen Bestandteile durch verd. Natronlauge entfernt waren, und gab nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 0.7 g Dinitro-diphenyläther.

3. 3,5-Dinitro-kresol-2-methyläther: 2.12 g reagierten selbst bei 4-wöchigem Stehen des Gemisches nicht sicher nachweisbar mit Na-Aacetessigester.

¹¹⁾ J. pr. [2] 40, 253 [1889].

¹²⁾ C. 1903, I 964.