

Das Chlor-essigsäure-Derivat  $\text{CH}_3\text{O}(o).\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{Cl}$  erstarrt, kurz nachdem es sich mit  $\text{PCl}_5$  verflüssigt hat, zu einer festen Masse; wenn man diese alsbald mit Äther zerreibt und den Äther und  $\text{POCl}_3$  bei möglichst tiefer Temperatur verjagt, so hinterbleibt in nur sehr geringer Menge ein Öl, das auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar ist, Chlor enthält und mit Wasser das Ausgangsanilid regeneriert. Das Essigsäure-Derivat  $\text{CH}_3\text{O}(o).\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3$  erstarrt zwar, nachdem es sich mit  $\text{PCl}_5$  verflüssigt hat, nicht, scheidet aber auf Zusatz von Äther fast alles ab, während der Äther wiederum nur ganz unbedeutende Mengen Imidchlorid aufnimmt. Das Abgeschiedene stellt eine dunkle, harzige Masse dar, kann aber durch Lösen in verd. Salzsäure, vorsichtiges Ausfällen von geringen dunklen Verunreinigungen mit ganz wenig Ammoniak, durch Zusatz von mehr Ammoniak als fast farbloses, dickes Öl gefällt werden, das beim Zerreiben mit wenig eiskaltem Ligroin fest wird und durch Umkrystallisieren aus Benzin in die reine Amidinbase  $\text{CH}_3.\text{C}(:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3).\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3)\text{C}(\text{Cl}):\text{CH}_3$  übergeht. Schmp.  $78^\circ$ .

0.1290 g Subst.: 0.0549 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 10.75. Gef. Cl 10.53.

## 70. Julius v. Braun und Albrecht Heymons: Imid- und Amidchloride nicht-aromatischer Säuren (V. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

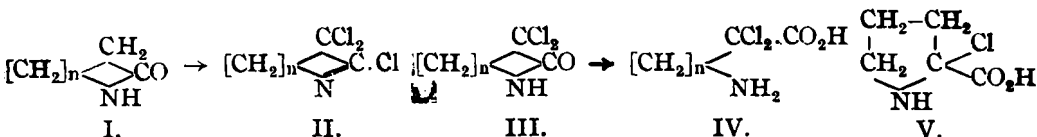
(Eingegangen am 2. Januar 1930.)

Ein Säure-amid  $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{R}'$ , worin R und R' aliphatische oder aromatische Reste bedeuten, geht durch Einwirkung überschüssigen Phosphorpentachlorids (mindestens 3 Mol.) in ein wärme-beständiges Imidchlorid  $\text{R}.\text{CCl}_2.\text{C}(\text{Cl}): \text{N}.\text{R}'$  über, das sich sukzessive zu  $\text{R}.\text{CCl}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{R}'$  und  $\text{R}.\text{CCl}_2.\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{N}.\text{R}'$  hydrolysieren läßt, und ebenso kann ein Säure-amid  $\text{R}_2\text{CH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{R}'$  in  $\text{R}_2\text{C}(\text{Cl}).\text{C}(\text{Cl}): \text{N}.\text{R}'$ ,  $\text{R}_2\text{C}(\text{Cl}).\text{CO}.\text{NH}.\text{R}'$  und schließlich  $\text{R}_2\text{C}(\text{Cl}).\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{N}.\text{R}'$  verwandelt werden. Diese Umformungen sind von uns bereits in so vielen Fällen studiert worden<sup>1)</sup>, daß sie keiner Bestätigung durch die Untersuchung weiterer Beispiele bedürfen. Ungeklärt war aber noch die Frage geblieben, ob die Chlorierung sich auch dann in der angegebenen Weise vollzieht, wenn R und R' zu einer Ringkette verschmolzen werden. Wohl sprach die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das unter richtig gewählten Bedingungen der Fall sein dürfte, es schien aber immerhin nicht ganz ausgeschlossen: 1. daß die einer Chlorierung vorangehende Verschiebung des Wasserstoffs vom Kohlenstoff zum Stickstoff durch die Ringstruktur erschwert werden könnte, und 2. daß bei den gechlorten cyclischen Imidchloriden eine in der offenen Reihe nicht zu Tage tretende Tendenz zum intramolekularen HCl-Austritt sich mehr oder weniger stark bemerkbar machen würde.

Zur Klärung dieser Verhältnisse unterzogen wir die drei ringhomologen Verbindungen: das Pyrrolidon (I, n = 2), das Piperidon (I, n = 3) und das  $\epsilon$ -Leucin-lactam (I, n = 4) einer Untersuchung.

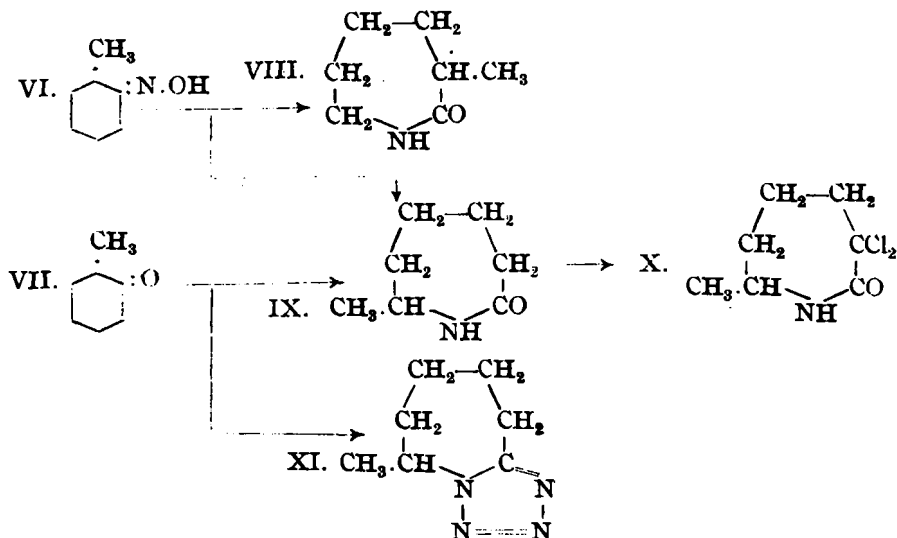
<sup>1)</sup> A. 458, 113 [1927].

Für das Piperidon stellten wir fest, daß es sich mit 3 Mol.  $\text{PCl}_5$  recht glatt umsetzt; man gewinnt unter den im Versuchsteil beschriebenen Be-



dingungen mit einer Ausbeute bis zu 65% das unzersetzt destillierende, leicht krystallisierende Imidchlorid II, das sich leicht zum zweifach gechlorten Piperidon (III) und weiterhin zur  $\alpha$ -Dichlor- $\delta$ -amino-valeriansäure (IV) hydrolysieren läßt. Etwas weniger glatt, immerhin aber mit noch fast 40% Ausbeute, verläuft die Reaktion beim Leucinalactam, die schließlich zur  $\alpha$ -Dichlor- $\varepsilon$ -amino-capronsäure führt, und lediglich beim Pyrrolidon lassen sich die Chlorprodukte II bzw. III mit nur sehr geringer Ausbeute (5%) fassen, während der größte Teil verharzt: das ist, wie wir glauben, dadurch bedingt, daß II, wenn  $n = 2$  ist, leicht im Ring  $\text{HCl}$  abspaltet und das ähnlich dem Monochlor-pyrrol wohl sehr unbeständige Dichlor-pyrrol bildet.

Von den gechlorten Amino-säuren der Valeriansäure- und Capronsäure-Reihe, die in präparativer Richtung eine bedeutende Ausbeute versprechen, ist die Valeriansäure-Verbindung in einer Beziehung von besonderem Interesse: beim Erwärmen mit Alkohol verliert ihr Chlorhydrat 1 Mol.  $\text{HCl}$  und liefert das salzsaure Salz einer neuen gesättigten, also ringförmig gebauten Verbindung, in welcher mit größter Wahrscheinlichkeit  $\alpha$ -Chlorprolin (V), dessen nähere Untersuchung wiederum eine reiche präparative Ausbeute verspricht, vorliegen dürfte.



Wie bei offenen Säure-amiden die Chlorphosphor-Reaktion verwendet werden kann, um zu entscheiden, ob benachbart zu  $\text{CO}$  sich die Gruppe

—CH<sub>2</sub>— oder >CH— befindet (Aufnahme von 2 bzw. von 1 Atom Cl), so kann sie bei cyclischen Lactamen in äußerst einfacher Weise zur Klärung von Konstitutionsfragen herangezogen werden. Vor längerer Zeit<sup>2)</sup> stellte Wallach fest, daß sich aus dem Oxim des *o*-Methyl-cyclohexanons (VI) mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Lactam erhalten läßt, das augenscheinlich recht einheitlich ist, bei dem aber die Frage, ob es der Formel VIII oder IX entspricht, noch nicht gelöst wurde.

Sie wird sich wohl in ähnlicher Weise wie z. B. beim *m*-Methyl-cyclohexanon beantworten lassen, wo eine Klärung der Konstitution der zwei nebeneinander entstehenden, isomeren Lactame durch Ringöffnung und sorgfältigen oxydativen Abbau der dabei gebildeten Amino-säuren gelungen ist<sup>3)</sup>. Viel einfacher und schneller kommt man aber mit unserer neuen Methode zum Ziel. Das Lactam, das wir übrigens auch bequem aus *o*-Methyl-cyclohexanon (VII) mit Stickstoffwasserstoffsäure nach der schönen Methode von F. K. Schmidt erhalten haben (daneben bildet sich auch der Tetrazol-Körper XI), liefert bei der Behandlung mit PCl<sub>5</sub> und Einwirkung von Wasser auf das gebildete Imidchlorid ausschließlich das zweifach gechlorte Lactam X: die Ringöffnung erfolgt also beim Oxim VI genau so nach der Seite des alkylierten Ringkohlenstoffatoms hin, wie das nach Wallachs Ermittlungen beim Oxim des Menthons<sup>4)</sup> und Tetrahydro-carvons<sup>5)</sup> der Fall ist.

### Beschreibung der Versuche.

Das für unsere Versuche benötigte Piperidon stellten wir teils aus Cyclopentanou-oxim durch Umlagerung mit konz. Schwefelsäure<sup>6)</sup>, teils aus Cyclopentanon direkt dar, indem wir es nach der Schmidtschen Vorschrift<sup>7)</sup> mit benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure behandelten.

Für die Umsetzung mit PCl<sub>5</sub> hat es sich, wie uns zahlreiche Versuche lehrten, am günstigsten erwiesen, 1. das Phosphorpentachlorid in der genau berechneten Menge von 3 Mol. (und nicht wie sonst in geringem Überschuß) anzuwenden, und 2. Xylol als Lösungsmittel zu benutzen. Löst man das Lactam in der 2–3-fachen Menge Xylol und trägt unter Kühlung PCl<sub>5</sub> ein, so reagieren die ersten Teile recht energisch unter Entwicklung von HCl. Die Energie der Reaktion läßt bald nach; man fügt alles PCl<sub>5</sub> zu und wärmt auf dem Wasserbade an, wobei die Umsetzung wieder lebhafter wird und der größte Teil des Chlorphosphors in Lösung geht. Sobald die Menge des Ungelösten sich nicht mehr vermindert, vertauscht man das Wasserbad mit einem Glycerin- oder Schwefelsäure-Bade und geht mit der Temperatur auf 140° herauf, wo man so lange bleibt, bis sich eine völlig homogene, braune Flüssigkeit gebildet hat und beim Abkühlen höchstens kleine Mengen Chlorphosphor auskrystallisieren (30–40 Min.). Man saugt nun das Xylol und Phosphoroxychlorid im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe ab und destilliert den Rückstand im Vakuum der Öl-Pumpe, wobei nach einem geringen, aus Xylol-Resten bestehenden Vorlauf bei 80–88° eine farblose, in der Vorlage beim Abkühlen schnell erstarrende Fraktion (A) überdestilliert; bis 105° folgt ein kleiner Nachlauf (B), dann machen sich Zersetzungs-Erscheinungen bemerkbar, und es hinterbleibt im Kolben ein

<sup>2)</sup> A. 346, 251 [1906].

<sup>3)</sup> Wallach, A. 346, 253 [1906].

<sup>4)</sup> A. 312, 197 [1900].

<sup>5)</sup> A. 323, 323 [1902]. <sup>6)</sup> Wallach, A. 312, 179 [1900].

<sup>7)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 427858; vergl. ferner A. Reimann, „Über Synthesen mit dem Imin-Rest“, Dissertat., Heidelberg 1926.

dunkler Rückstand von verharztem Aussehen. A, dessen Menge 70% vom Gewicht des angewandten Piperidons beträgt, schmilzt bei 27°, löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, zieht aus der Luft äußerst schnell unter Erhöhung des Schmelzpunktes Feuchtigkeit an und besitzt eine dem 2-fach gechlorten Imidchlorid sehr nahe kommende Zusammensetzung. Der etwas zu geringe Chlor-Gehalt findet in der beim Einfüllen in das Wäageglas ungemein schnell erfolgenden Veränderung seine Erklärung.

0.1981 g Sbst.: 0.4382 g AgCl.

$C_8H_8NCl_3$ . Ber. Cl 57.07. Gef. Cl 54.72.

Schüttelt man die Verbindung mit Wasser, so geht sie in wenigen Augenblicken in eine farblose Krystallmasse über, die nach dem Abpressen auf Ton scharf bei 166° schmilzt und sich als reines 3.3-Dichlor-piperidon erweist.

0.1530 g Sbst.: 0.2606 g AgCl.

$C_8H_8ONCl_2$ . Ber. Cl 42.21. Gef. Cl 42.14.

Dieselbe Verbindung resultiert beim Schütteln der Fraktion B mit Wasser, so daß die Gesamtmenge etwa der Menge des angewandten Piperidons gleich ist (über 60% d. Th.). Dasselbe Dichlor-piperidon resultiert auch, aber in schlechterer Ausbeute, wenn man Piperidon nur mit 2 statt mit 3 Mol.  $PCl_5$  behandelt: eine Monochlorierung der zu CO benachbarten  $CH_2$ -Gruppe läßt sich hier in einigermaßen glatter Weise ebenso wenig, wie bei den früher beschriebenen offenen Säure-amiden  $R.CH_2.CO.NH R'$  erzielen.

Dampft man das Dichlor-piperidon auf dem Wasserbade mit konz. Salzsäure ein, so hinterbleibt ein krystalliner, farbloser Rückstand, der bei 183° schmilzt, sich in Wasser löst und das Chlorhydrat der  $\alpha, \alpha$ -Dichlor- $\delta$ -amino-valeriansäure,  $NH_2.[CH_2]_3.CCl_2.CO_2H$ , HCl, darstellt.

0.1674 g Sbst.: 0.3248 g AgCl.

$C_8H_{10}O_2NCl_3$ . Ber. Cl 47.83. Gef. Cl 48.00.

Das Salz löst sich in Alkohol, läßt sich aber daraus nicht umkrystallisieren, weil es schnell verändert wird; es geht in ein in Wasser und Alkohol schwerer lösliches Chlorhydrat über, das man am besten in guter Ausbeute fassen kann, wenn man 1 Stde. mit Alkohol (10-fache Menge) kocht, die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und den Rückstand in der Kälte stehen läßt: es scheiden sich dann prachtvolle, würfelförmige Krystalle ab, die bei 200° schmelzen und um die Elemente des HCl ärmer als das Ausgangssalz sind.

0.1426 g Sbst.: 0.1708 g  $CO_2$ , 0.0642 g  $H_2O$ . — 0.1261 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 769 mm). — 0.1632 g Sbst.: 0.2520 g AgCl.

$C_8H_9O_2NCl_2$ . Ber. C 32.26, H 4.84, N 7.52, Cl 38.13. Gef. C 32.65, H 5.04, N 7.20, Cl 38.20.

Die Verbindung erweist sich völlig gesättigt und kommt zweifellos dank der Tendenz zur Bildung des Pyrrolidin-Ringes durch HCl-Austritt zwischen der  $NH_2$ - und  $CCl_2$ -Gruppe zustande (V).

Schüttelt man das Chlorhydrat der  $\alpha, \alpha$ -Dichlor- $\delta$ -amino-valeriansäure nach dem Alkalisich-machen mit Benzoylchlorid und säuert die Lösung, nachdem sie klar geworden ist, an, so erhält man einen farblosen, unscharf von 105–130° schmelzenden Niederschlag. Nach dem Entfernen beigemengter Benzoesäure durch Ausziehen mit warmem Wasser hinter-

bleibt die analysen-reine, scharf bei  $152^{\circ}$  schmelzende  $\delta$ -Benzoylamino- $\alpha$ ,  $\alpha$ -dichlor-valeriansäure,  $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_3.CCl_2.CO_2H$ .

0.1279 g Sbst.: 5.1 ccm N ( $22^{\circ}$ , 769 mm). — 0.1684 g Sbst.: 0.1689 g AgCl.

$C_{12}H_{15}O_3NCl_2$ . Ber. N 4.83, Cl 24.46. Gef. N 4.66, Cl 24.81.

Das  $\epsilon$ -Leucin-lactam, welches wie das Piperidon teils aus Cyclohexanon-oxim mit  $H_2SO_4$ , teils aus Cyclohexanon mit  $N_3H$  bereitet wurde, wird mit  $PCl_5$  (3 Mol.) am besten in der gleichen Weise wie das Piperidon umgesetzt: nach dem Absaugen des Phosphoroxychlorids und Xylols wird unter 0.5 mm destilliert, wobei von  $60-100^{\circ}$  (Hauptmenge um  $90^{\circ}$ ) eine nur wenig gefärbte, ziemlich dünnflüssige Fraktion (A) übergeht. Über  $100^{\circ}$  tritt starke Färbung, dann Zersetzung ein. A, das auch nach längerem Abkühlen nicht erstarrt, verwandelt sich beim Schütteln mit Wasser in eine farblose, in heißem Wasser und Alkohol lösliche Krystallmasse, die von Äther nur schwer aufgenommen wird, nach dem Abpressen auf Ton bei  $125^{\circ}$  schmilzt und reines 3.3-Dichlor-leucin-lactam darstellt.

0.1405 g Sbst.: 0.2206 g AgCl.

$C_6H_9ONCl_2$ . Ber. Cl 38.97. Gef. Cl 38.85.

Die Ausbeute ist geringer als beim Piperidon und schwankt zwischen 30 und 40% d. Th. Beim Eindampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade hinterbleibt, wie dort, das Chlorhydrat der zugehörigen  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dichlor- $\epsilon$ -amino-capronsäure,  $NH_2.[CH_2]_4.CCl_2.CO_2H$ , HCl, als farblose Krystallmasse vom Schmp.  $197^{\circ}$ .

0.1608 g Sbst.: 0.2924 g AgCl.

$C_6H_{11}O_2NCl_2$ . Ber. Cl 44.98. Gef. Cl 44.96.

Die ungünstigsten Resultate unter den drei ring-homologen Systemen ergibt, wie schon einleitend bemerkt, bei der  $PCl_5$ -Einwirkung das Pyrrolidon. In präparativer Beziehung ist dieser Nachteil insofern tragbar, als die Darstellung auch größerer Mengen des Pyrrolidons nach der schönen Reduktionsmethode von Tafel aus Succinimid<sup>\*)</sup> recht einfach ist. Schon Tafel und Wassmuth<sup>\*)</sup> haben das Verhalten des Pyrrolidons gegen 1 Mol.  $PCl_5$  untersucht und in wenig glatt verlaufender Reaktion das leicht zersetzliche 2-Chlor-pyrrolin erhalten. Arbeitet man, wie vorhin beschrieben, mit 3 Mol.  $PCl_5$  in Xylol-Lösung, so bleibt selbst nach mehrstündigem Erwärmen auf  $140^{\circ}$  ein Teil des Chlorphosphors unangegriffen. Man läßt erkalten, gießt vom  $PCl_5$  ab und destilliert, nach dem Absaugen des Xylols und Phosphoroxychlorids, im Hochvakuum, wobei unter 0.5 mm zwischen  $50^{\circ}$  und  $70^{\circ}$  eine geringe, noch etwas Xylol enthaltende, fast farblose Fraktion übergeht. Dann steigt die Temperatur, und es beginnen Zersetzungs-Erscheinungen. Das Destillat wird in Wasser gegossen, die kleine Menge Xylol mit Dampf abgeblasen, die klare rückständige Lösung im Vakuum bei  $50^{\circ}$  stark konzentriert und in Eis abgekühlt, wobei sich das 3.3-Dichlor-pyrrolidon als farbloser Krystallbrei vom Schmp.  $132^{\circ}$  abscheidet.

0.1591 g Sbst.: 0.2942 g AgCl.

$C_4H_5ONCl_2$ . Ber. Cl 46.05. Gef. Cl 45.75.

Die Ausbeute beträgt höchstens 0.6 g aus 10 g Pyrrolidon. Die Substanz ist schwer löslich in Äther, leichter in Benzol, leicht in heißem Wasser. Mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade findet nur ganz langsam eine Ring-öffnung statt.

\*) B. 33, 2224 [1900].

\*) B. 40, 2831 [1907].

Das Rohprodukt der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Einwirkung auf *o*-Methyl-cyclohexanon-oxim zeigt den Schmp.  $82-90^\circ$ . Durch Umkrystallisieren läßt sich der Schmp. auf die von Wallach (l. c.) angegebene Höhe von  $91^\circ$  bringen; wir haben aber, um aus der  $\text{PCl}_5$ -Reaktion Schlüsse auf das Vorliegen eines einheitlichen Stoffes oder eines Gemisches zu ziehen, für unsere Versuche das nicht umkrystallisierte Rohprodukt verwendet. Man erhält es mit ganz gleichen Eigenschaften, wenn man 1 Mol. *o*-Methyl-cyclohexanon in die benzolische Lösung von 1 Mol. Stickstoffwasserstoffsäure einträgt und bei  $25-35^\circ$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (die doppelte Gewichtsmenge des Ketons) zutropfen läßt. Nach beendeter  $\text{N}_2$ -Entwicklung wird die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schicht abgetrennt, mit Eiswasser verdünnt, mit  $\text{NaOH}$  neutralisiert, mit Chloroform erschöpfend ausgezogen, die Chloroform-Lösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der Inhalt fraktioniert. Unter 15 mm erhält man 1) einen um  $150^\circ$  siedenden, in der Vorlage schnell erstarrenden Teil (A), 2) bis gegen  $200^\circ$  unter allmählicher Temperatur-Steigerung eine flüssig bleibende Fraktion (B) und 3) von  $200-210^\circ$  ein wiederum erstarrendes Destillat (C).

A stellt das Lactam dar und schmilzt nach dem Abpressen auf Ton bei  $82-89^\circ$ . Seine Menge entspricht etwa 45% d. Th. B, dessen Menge 30% des Ausgangs-Ketons beträgt, stellt der Analyse nach ein Gemisch des Lactams und des mit dem Lactam (vergl. unten) eine starke Schmelzpunkts-Depression ergebenden Tetrazol-Körpers XI dar, C endlich stellt im wesentlichen die N-reichere Amino-tetrazolverbindung dar (Ausbeute nicht ganz 5% d. Th.). Sie schmilzt, wenn man sie noch einmal destilliert und die ersten Tropfen wegläßt, nach geringem vorhergehenden Sintern bei  $100^\circ$ . Um aus B den Tetrazolkörper zu fassen, fällt man in wäßriger Lösung mit Sublimat, zerlegt mit  $\text{H}_2\text{S}$  und dampft ein. Farblose Krystallmasse, die bei  $32^\circ$  schmilzt (mit dem Lactam tritt Verflüssigung ein) und unter 15 mm um  $185^\circ$  siedet.

0.1205 g Sbst.: 38.30 ccm N ( $20^\circ$ , 757 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4$ . Ber. N 36.84. Gef. N 36.87.

Behandelt man das Lactam in der mehrfach beschriebenen Weise mit 3 Mol.  $\text{PCl}_5$ , so erhält man unter 0.5 mm bei  $95-105^\circ$  ein fast farbloses Destillat, das nach der Behandlung mit Wasser zu einer rein weißen Krystallmasse erstarrt (Ausbeute fast 60% d. Th.). Sie zeigt nach dem Abpressen auf Ton einen fast einheitlichen Schmelzpunkt ( $133-135^\circ$ ) und ließ bei der Analyse keinen Zweifel darüber, daß sie das so gut wie reine Di-chlor-Derivat des Lactams darstellt, dem letzteren also Formel IX zukommt.

0.1698 g Sbst.: 0.2520 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ONCl}_2$ . Ber. Cl 36.18. Gef. Cl 36.71.

Beim Eindampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade resultiert das Chlorhydrat der gechlorten Amino-säure als dickes, beim Erkalten erstarrendes Öl, das nach dem Trocknen auf Ton, nach geringem Sintern von  $148^\circ$  ab, bei  $151^\circ$  schmilzt.

0.1533 g Sbst.: 0.2629 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}_3$ . Ber. Cl 42.47. Gef. Cl 42.51.