526. Francis R. Japp und Samuel C. Hooker: Ueber die gleichzeitige Einwirkung von Aldehyden und Ammoniak auf Benzil.

(Eingegangen am 25. October*); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen (vergl. besonders diese Berichte XV, 2411) über die gleichzeitige Einwirkung von Aldehyden und Ammoniak auf Verbindungen, welche die Dicarboxylgruppe (---CO---CO---) enthalten, hat der Eine von uns zwei allgemeine Reaktionen dieser Classe beschrieben:

und

Ausserdem wurde erwähnt (diese Berichte XVI, 286), dass bei bestimmten Aldehyden eine dritte, von den beiden obigen verschiedene Reaktion stattfindet. Z. B. reagiren Benzil, Salicylaldehyd und Ammoniak nach der Gleichung:

Eine ganz ähnliche Reaktion findet zwischen Benzil, Furfurol und Ammoniak statt.

In gegenwärtiger Mittheilung soll über diese Reaktion ausführlicher berichtet werden. Eingehender haben wir die Reaktion mit Salicylaldehyd und die dabei entstehende Verbindung studirt. Die Constitution dieser Verbindung glauben wir mit einiger Wahrscheinlichkeit aufgeklärt zu haben.

Kurz angegeben, ist das Resultat der Untersuchung Folgendes. Die Reaktion lässt sich durch die allgemeine Gleichung:

*) Siehe Seite 2380.

ausdrücken. In den beiden ersten Reaktionen werden die zwei Kohlenstoffatome der Dicarboxylgruppe, wie es scheint, doppelt gebunden; bei der dritten Reaktion werden sie von einander getrennt, indem das veränderte Diketon als zwei Säureradikale im Molekül der neuen Verbindung auftritt, wobei sich aber die beiden Aldehydreste mittelst der Kohlenstoffatome der Aldehydgruppen vereinigen.

Die Beweise für die Richtigkeit dieser Auffassung werden wir im Folgenden liefern:

Einwirkung von Salicylaldehyd und Ammoniak auf Benzil.

Gleiche Gewichtstheile Salicylaldehyd und Benzil wurden in Alkohol gelöst und in die warme Lösung gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Es schied sich sogleich ein schweres, krystallinisches, gelbes Pulver aus, dessen Menge sich beim Stehen nur unbedeutend vermehrte. Nach dem Auskochen mit Alkohol, worin die Substanz so gut wie unlöslich ist, war dieselbe zu den meisten Versuchen hinlänglich rein.

Die Ausbeute beträgt ungefähr dreiviertel vom Gesamtgewicht des angewandten Benzils und Salicylaldehyds.

Zur Analyse wurde ein Theil der Substanz durch Auflösen in heissem Phenol und Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Durch Wiederholen dieses Verfahrens wurde die Verbindung als ein weisses, krystallinisches, aus mikroskopischen Platten bestehendes Pulver erhalten.

Im Capillarröhrchen erhitzt, wird die Verbindung bei ungefähr 260° dunkel und schmilzt unter Zersetzung undeutlich über 300°. In allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln ist dieselbe fast unlöslich.

Die analytischen Zahlen stimmten mit der Formel $C_{28}H_{24}N_2O_4$:

	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	74.34	74.19	73.95	— pCt.
H	5.31	5.43	5.59	— »
N	6.19	—	—	6.30 »

Die Bildungsformel ist schon oben angegeben.

Es ist bemerkenswerth, dass, wenn man statt Salicylaldehyd den isomeren Paraoxybenzaldehyd in die obige Reaktion bringt, die Substanzen nach Gleichung II auf einander einwirken, wobei Paraoxylophin gebildet wird (diese Berichte XV, 1269).

Die Verbindung ist in kaustischen Alkalien löslich. Die Lösung in Aetznatron wurde einige Tage gekocht, wobei nur eine ganz geringe Zersetzung, durch Bildung von Benzoesäure kenntlich, stattfand. Die Hauptmenge wurde unverändert wieder gewonnen. Salicylsäure liess sich nicht nachweisen.

Beim Schmelzen mit Aetznatron liefert die Verbindung Benzoëssäure und Salicylsäure.

Spaltung durch Salzsäure. — Beim Erhitzen der Substanz mit verdünnter Salzsäure (die concentrirte Säure bewirkt totale Verharzung) auf 210° erhält man Benzoëssäure nebst dem salzsauren Salz einer neuen Base. Verharzung ist nicht ganz zu vermeiden, und die Ausbeute an dieser Base ist schlecht; wir werden aber sogleich einen indirekten Weg beschreiben, wodurch sich diese Base verhältnissmässig leicht erhalten lässt. Aus der salzsauren Lösung wurde die Base durch Ammoniak gefällt und aus kochendem Benzol umkrystallisirt, wobei sie sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen ausschied. Nach dem Umkrystallisiren wurde der constante Schmelzpunkt 180.5° gefunden. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, in Wasser fast unlöslich, löslich in kaustischen Alkalien.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmten zur Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2$:

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	68.85	68.69	68.60	— pCt.
H	6.56	6.62	6.66	— »
N	11.48	—	—	11.62 »

Die Base entsteht aus dem Condensationsprodukt nach der Gleichung:

Wir werden zeigen, dass das Condensationsprodukt eine Dibenzoylverbindung dieser Base ist.

Die Base liefert schön krystallisirende Salze.

Das Platinsalz, $C_{14}H_{16}N_2O_2 \cdot 2HCl, PtCl_4 + 4H_2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten möglichst säurefreier Lösungen in prachtvollen, orangerothern, tafelförmigen Krystallen von rhombischem Umriss und mit abgeschrägten Kanten aus. Ein Ueberschuss von Salzsäure in der Lösung bedingt die gleichzeitige Ausscheidung von salzsaurem Salz. Die Krystalle sind luftbeständig, verwittern aber im Exsiccator und werden bei 100° wasserfrei. (Krystallwasser: berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_2 \cdot 2HCl, PtCl_4 + 4H_2O$: 9.89; gefunden 9.97 pCt. Auf das wasserfreie Salz berechnen sich 30.03 pCt. Platin; gefunden 29.90 pCt.)

Das salzsaure Salz scheidet sich aus dessen concentrirten Lösungen bei Zusatz starker Salzsäure als ein, aus mikroskopischen Tafeln bestehendes Krystallpulver aus.

Das neutrale schwefelsaure Salz krystallisirt in leichtlöslichen Prismen.

Das pikrinsaure Salz fällt in mikroskopischen gelben Nadeln selbst aus sehr verdünnten Lösungen nieder, wenn Pikrinsäure zu der Lösung eines anderen Salzes der Base zugesetzt wird. Es ist in kaltem Wasser beinahe vollkommen unlöslich, und löst sich selbst in kochendem Wasser sehr wenig.

Beim Schmelzen mit Aetznatron liefert die Base, als einziges organisches Spaltungsprodukt Salicylsäure.

Was die Constitution dieser Base betrifft, so ist zu bemerken, dass nach der Bildungsgleichung der ganze Salicylaldehydantheil des ursprünglichen Moleküls in der Base enthalten, der ganze Benzil-Theil dagegen als Benzoösäure eliminiert ist. Die Verkettung der beiden Salicylaldehydreste findet jedenfalls durch die Kohlenstoffatome der Seitenketten statt, da die Möglichkeit einer Bindung mittelst der Stickstoffatome wohl kaum in Betracht gezogen zu werden braucht. Diese Ueberlegungen führen ungezwungen zu der Constitutionsformel

Eine solche Verbindung könnte Dioxystilbendiamin benannt werden — ein Name, welcher an die Analogie mit Aethylendiamin erinnern soll.

Obige Formel erklärt den zweisäurigen Charakter der Base, deren Löslichkeit in kaustischen Alkalien, die Bildung von Salicylsäure in der Aetznatronschmelze, und schliesslich die Existenz der noch zu beschreibenden Derivate.

Wir haben versucht, durch die Einwirkung von salpetriger Säure eine Bestätigung dieser Constitution zu erhalten. Ein krystallisirter Körper wurde dabei gebildet, aber nur in sehr kleiner Menge, da die Base grösstentheils verharzte. Dieser mangelhafte Erfolg ist möglicherweise der Gegenwart der Hydroxylgruppen zuzuschreiben. Gelingt es die Hydroxylgruppen durch Wasserstoff zu ersetzen, so darf man vielleicht hoffen, das so erhaltene Stilbendiamin mittelst salpetriger Säure in Hydrobenzoïn überzuführen. Diesbezügliche Versuche sollen unternommen werden, sobald grössere Mengen der Base dargestellt worden sind. Desgleichen soll versucht werden, eine etwaige Analogie der Base mit den aromatischen Orthodiaminen durch Reaktionen zu begründen. Namentlich lassen sich vielleicht durch Condensation mit Säuren oder mit Aldehyden Amidine, Aldehydine und ähnliche Produkte daraus gewinnen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Condensationsprodukt. — Kocht man die Substanz mit dem zweifachen Gewicht Essigsäureanhydrid, bis Alles in Lösung gegangen ist, was

gewöhnlich ungefähr sechs Stunden beansprucht, und lässt dann erkalten, so scheidet sich eine Diacetylverbindung in farblosen rhombischen Blättchen aus. Die Verbindung, aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, schmolz bei 225—227°. Aus heissem Alkohol, in welchem sie sehr schwer löslich ist, krystallisirt sie besonders schön in glänzenden Blättchen.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{28}H_{22}(C_2H_3O)_2N_2O_4$	I.	II.	III.
C	71.64	71.32	71.28	— pCt.
H	5.22	5.23	5.31	— »
N	5.22	—	—	5.28 »

Heisse Kalilauge löst die Verbindung unter Entfernung der Acetylgruppen auf, und auf Zusatz von Salzsäure wird das ursprüngliche Condensationsprodukt aus der Lösung gefällt.

Kocht man dagegen das Condensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid ungefähr noch 8 Stunden, nachdem das Ganze in Lösung gegangen ist, oder erhitzt man das Condensationsprodukt mit dem Anhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre 3 Stunden auf 150°, so erhält man einen ganz anderen Körper. Derselbe krystallisirt aus Eisessig in kleinen farblosen Prismen, welche essigsäurehaltig sind. Nach dem Erhitzen auf 130°, um die Essigsäure auszutreiben, schmilzt die Substanz bei 216—219°. Die Ausbeute war ungefähr zwei Fünftel vom Gewicht des angewandten Condensationsprodukts.

Die Analyse ergab mit der Formel $C_{22}H_{24}N_2O_6$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{22}H_{24}N_2O_6$	I.	II.	III.
C	64.08	63.80	63.67	— pCt.
H	5.82	6.05	5.88	— »
N	6.80	—	—	7.10 »

In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, dünnen, farblosen Prismen, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten.

	Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_4 + C_2H_6O$	Gefunden
Alkohol	10.04	9.76 pCt.

Wir überzeugten uns ferner, dass sich dieser Körper aus der reinen Diacetylverbindung bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten lässt.

Die bei der Darstellung obiger Verbindung erhaltene Mutterlauge von Essigsäureanhydrid enthält grosse Mengen Benzoësäure (resp. Benzoësäureanhydrid). Sonst war, ausser einer geringen Quantität Harz, keine organische Substanz vorhanden.

Die Bildung einer Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$ aus dem Condensationsprodukt lässt sich folgendermaassen erklären. Zuerst bildet sich die Diacetylverbindung, welche dann durch das Essigsäureanhydrid weiter verändert wird:

Nach dieser Gleichung treten 2 Benzoylgruppen aus der Diacetylverbindung aus und werden durch 2 Acetylgruppen ersetzt. Fasst man demnach die Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$ als Tetraacetylverbindung $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_4N_2O_2$ auf, so erscheint dieselbe als Derivat von einem Körper $C_{14}H_{16}N_2O_2$, welches aber die Formel von Dioxy-stilbendiamin ist. In der That zeigen die Reaktionen dieser Verbindung, dass dieselbe als ein Tetraacetyldioxy-stilbendiamin von der Formel

aufzufassen ist.

Um Sicherheit zu bekommen, dass der ganze Benzil-Theil des ursprünglichen Moleküls bei der Bildung dieser Verbindung auch wirklich entfernt worden ist, haben wir die Substanz mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt. Es bildete sich keine Spur von Benzoësäure. Dagegen lieferte die Diacetylverbindung bei derselben Behandlung reichlich Benzoësäure.

Einwirkung von Kalilauge auf die Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$. — Die Verbindung wurde mit verdünnter Kalilauge einige Minuten gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Auf Zusatz von Salzsäure fiel eine weisse Substanz aus. Dieselbe wurde nach dem Auskochen mit Alkohol in heissem Phenol gelöst und durch Alkohol gefällt — eine Behandlungsweise, welche wiederholt wurde. Die Substanz wurde auf diese Art als ein weisses, über 300° schmelzendes Krystallpulver erhalten, welches in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich war.

Die analytischen Zahlen stimmten zur Formel $C_{13}H_{20}N_2O_4$:

	Berechnet für $C_{13}H_{20}N_2O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	65.85	65.74	65.78	— pCt.
H	6.10	6.29	6.20	— »
N	8.54	—	—	8.19 »

Durch die Einwirkung verdünnter Kalilauge sind also zwei Acetylgruppen entfernt worden. Die erhaltene Verbindung wäre demnach

Diacetyldioxystilbendiamin, und da sie in kaustischen Alkalien löslich ist, wird ihr die Formel

zukommen. Wir werden später zeigen, dass das ursprüngliche Condensationsprodukt, welches in seinen physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sehr ähnlich ist, das entsprechende Dibenzoylderivat ist — also Dibenzoyldioxystilbendiamin.

Kocht man die Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ dagegen mit concentrirter Kalilauge während ungefähr einer Stunde, so werden alle vier Acetylgruppen entfernt und es entsteht Dioxystilbendiamin. Vortheilhafter jedoch geschieht diese Umwandlung durch concentrirte Salzsäure, wie weiter unten beschrieben wird.

Einwirkung von Salzsäure auf die Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$. — Concentrirte Salzsäure löst die Verbindung in der Kälte auf. Beim Stehen, schneller beim Erwärmen, scheidet sich eine weisse krystallinische Substanz aus. Die physikalischen Eigenschaften dieser Substanz wiesen auf deren Identität mit dem obigen Diacetyldioxystilbendiamin hin, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Erhitzt man aber die Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ mit concentrirter Salzsäure unter Druck auf 120° während 3 Stunden, so enthält die Röhre beim Erkalten grosse Krystalle von salzsaurem Dioxystilbendiamin. Die Spaltung ist eine glatte, und ist diese indirekte Methode die Base darzustellen den direkten aus dem Condensationsprodukt weitaus vorzuziehen.

Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf das Condensationsprodukt. — Erhitzt man das Condensationsprodukt mit Benzoësäureanhydrid, bis sich das Ganze verflüssigt hat, so bildet sich ein Dibenzoylderivat desselben.

Die Reaktionsmasse wurde mit überschüssigem Alkohol behandelt und das Ungelöstbleibende aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz bildet farblose mikroskopische Platten, welche bei $246\text{--}248^\circ$ schmelzen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche zur Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{22}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{N}_2\text{O}_4$ stimmten:

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{N}_2\text{O}_4$	I.	II.	III.
C	76.36	75.87	75.98	— pCt.
H	4.85	4.92	4.95	— »
N	4.24	—	—	4.29 »

Da es für den zu liefernden Beweis für die Constitution des Condensationsprodukts wichtig war zu zeigen, dass bei der Einführung

der Benzoylgruppen keine Umlagerung stattgefunden hatte, so verwandelten wir das Dibenzoylderivat durch Kochen mit Alkalien in das Condensationsprodukt zurück. Die regenerirte, aus Phenol umkrystallisirte Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit der schon beschriebenen überein, und da die Schmelzpunktsbestimmung als Erkennungsmethode hier nicht anwendbar war, so wurde durch die Analyse grössere Gewissheit für die Identität geschafft.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid auf Dioxystilbendiamin. — Im Vorhergehenden haben wir die verschiedenen hier beschriebenen Verbindungen als vom Dioxystilbendiamin durch Einführung von Säureradikalen derivirend aufgefasst. Die diesbezügliche Beweisführung beruht bis jetzt hauptsächlich auf Spaltungsversuchen.

Im Nachfolgenden erbringen wir durch den Aufbau dieser Verbindungen aus dem Dioxystilbendiamin den synthetischen Beweis.

Eine Quantität dieser Base wurde mit Essigsäureanhydrid in der Kälte zusammengebracht. Unter Wärmeentwicklung bildete sich sogleich eine schwerlösliche, hochschmelzende Substanz, welche durch ihre Eigenschaften als das schon beschriebene Diacetyldioxystilbendiamin erkannt wurde.

Eine neue Quantität der Base wurde mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 150° unter Druck erhitzt. Hierbei bildete sich Tetraacetyldioxystilbendiamin, welches durch die charakteristische Krystallform und den Schmelzpunkt (216—219°) zu erkennen war.

Eine dritte Quantität der Base wurde mit Benzoësäureanhydrid erhitzt. Anfangs verflüssigte sich das Ganze; fast augenblicklich aber schied sich eine hochschmelzende Substanz — jedenfalls das regenerirte Condensationsprodukt — aus. Da die Menge Base, welche uns zur Verfügung stand, beschränkt war, zogen wir es vor, die Reaktion nicht bei diesem Punkt anzuhalten, sondern bis zur Bildung des Dibenzoylderivates des Condensationsprodukts weiter zu führen, da diese Verbindung leichter zu reinigen und zu identificiren ist, als das Condensationsprodukt selbst. Es wurde also weiter erhitzt, bis alles wieder geschmolzen war. Die Reaktionsmasse wurde behandelt, wie schon bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf das Condensationsprodukt beschrieben worden ist. Die so erhaltene, krystallisirte Substanz war von dem Dibenzoylderivat des Condensationsprodukts nicht zu unterscheiden und schmolz wie dieses, bei 246—248°.

Das Dibenzoylderivat des Condensationsprodukts, $C_{28}H_{22}(C_7H_5O)_2N_2O_4$, ist also mit dem Tetrabenzoylderivat der Base identisch und besitzt folglich die Formel

Wir haben nun schon gezeigt, dass sich diese Verbindung durch Kochen mit Kalilauge, wobei zwei Benzoylgruppen entfernt werden, in das Condensationsprodukt zurückverwandeln lässt. Damit ist also die Synthese dieses Produktes aus der Base ausgeführt worden. Ferner müssen, da das Condensationsprodukt in Alkalien löslich ist, bei dieser Rückbildung die an den Hydroxylen sitzenden Benzoylgruppen abgespalten werden.

Die Bildung des Condensationsprodukts, welches nach Obigem als Dibenzoyldioxystilbendiamin aufzufassen ist, aus Salicylaldehyd, Benzil und Ammoniak lässt sich in aufgelösten Formeln folgendermaassen ausdrücken:

Einwirkung von Furfurol und Ammoniak auf Benzil.

Eine warme alkoholische Lösung von 20g Benzil und 18g Furfurol wurde mit Ammoniak gesättigt. Anfangs schied sich ein schweres Pulver aus; später erfüllte sich die Flüssigkeit mit feinen Nadeln. Die beiden Körper wurden mittelst kochenden Alkohols getrennt, worin nur die Nadeln löslich sind.

Die in Alkohol unlösliche Substanz, welche in ihren Eigenschaften dem Körper aus Salicylaldehyd sehr glich, wurde in heissem Phenol gelöst und mit Alkohol gefällt. Durch Wiederholung dieses Reinigungsprocesses wurde die Substanz als ein weisses, unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich aussehendes Pulver erhalten. Der Schmelzpunkt lag über 300°.

Die analytischen Zahlen stimmten zur Formel $\text{C}_{24} \text{H}_{20} \text{N}_2 \text{O}_4$:

	Berechnet für $\text{C}_{24} \text{H}_{20} \text{N}_2 \text{O}_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	72.00	71.67	71.68	— pCt.
H	5.00	5.08	5.19	— »
O	7.00	—	—	7.20 »

Die Bildungsgleichung entspricht genau derjenigen, welche für die Salicylaldehydverbindung gegeben wurde:

Die in Alkohol lösliche Substanz wurde aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Aus der heiss gesättigten Lösung schied sie

sich beim Erkalten in Büscheln sehr feiner bei 246° constant schmelzender Nadeln aus. Die Analyse zeigte, dass diese Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie die vorhergehende besitzt.

	Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
C	72.00	71.78 pCt.
H	5.00	5.09 »
O	7.00	7.45 »

Wir haben bis jetzt keine Versuche angestellt, um die Natur dieser Isomerie aufzuklären.

Das Studium dieser Reaktionen wird fortgesetzt. Das Verhalten des Dioxystilbendiamins in den angedeuteten Richtungen soll ebenfalls studirt werden.

London, Oktober 1884. Normal School of Science.

527. F. Mylius: Ueber das α - und β -Hydrojuglon.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. October*); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vogel und Reischauer¹⁾, welche zuerst aus den grünen Fruchtschalen des Wallnussbaumes das Juglon (Nucin) darstellten, sowie Phipson²⁾, der es unter dem Namen Regianin beschreibt, sprechen sich dahin aus, dass die isolirte Substanz als solche in den Nusschalen vorhanden sei. Nach Versuchen, mit denen ich mich während der letzten Monate beschäftigt habe, ist diese Annahme nicht gerechtfertigt.

Das Juglon ist ein Produkt, welches erst bei der Verarbeitung der Nüsse durch Oxydation entsteht.

Es ist mir gelungen, aus den grünen Nusschalen zwei krystallisirte isomere Stoffe zu gewinnen, die zu dem Juglon in der Beziehung stehen wie die Dioxybenzole zu dem Chinon. Die Bezeichnung der Verbindungen als α - und β -Hydrojuglon ergibt sich daher von selbst.

Ihre Hauptkennzeichen sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich:

*) Siehe Seite 2380.

¹⁾ Vogel und Reischauer, Jahresbericht 1856, 693.

²⁾ Phipson, Comptes rend. t. 69, 1372.