

Die  $\alpha$ -Aethylhydrozimmt- $o$ -carbonsäure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus siedendem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in langen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp.  $140-141.5^{\circ}$  ab.

0.1409 g Sbst.: 0.3370 g  $\text{CO}_2$ , 0.0824 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 64.86, H 6.31.

Gef. » 65.23, » 6.49.

#### 481. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber Carvenon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni von Hrn. Tiemann.)

Carvotanacetone ist ein nach der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  zusammengesetztes Keton, welches sich, wie der Eine von uns gezeigt hat<sup>1)</sup>, bildet, wenn man Tanacetone im geschlossenen Rohre längere Zeit auf ca.  $280^{\circ}$  erwärmt. Carvotanacetone siedet um  $230^{\circ}$ , also höher, als das isomere Tanacetone (Sdp.  $203^{\circ}$ ), aus welchem es entsteht. Carvotanacetone riecht intensiv nach Kümmel. Auch sein Geruch ist also durchaus verschieden von dem des isomeren Tanacetons. Dem Carvotanacetone ausserordentlich nahe steht in den physikalischen und chemischen Eigenschaften das Carvenon. Beide Ketone werden durch Reduction mit Alkohol und Natrium in ein und dasselbe, bei  $220^{\circ}$  siedende Carvomenthol (Tetrahydrocarveol),  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$ , übergeführt, und die aus beiden Ketonen erhaltenen Carvomenthole liefern bei der Oxydation das nämliche Carvomenthon (Tetrahydrocarvon),  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . vom Sdp.  $220-221^{\circ}$ <sup>2)</sup>.

Sowohl Carvotanacetone als auch Carvenon leiten sich mithin von einem tetrahydrirten  $p$ -Cymol ab. Beide sind Ketone, wie die Bildung normaler Oxime und Semicarbazone ersehen lässt. Carvenon bricht das Licht in eigenartiger Weise. Es ist bekannt, dass die aus dem Brechungsindex des Carvenons berechnete Molekularrefraction auf die Anwesenheit von zwei doppelten Bindungen im Molekül dieser Verbindung und damit darauf hinweist, dass Carvenon sich enolisirt, wenn man es aus seinem Oxim oder Semicarbazone in Freiheit setzt. Es ist daher bemerkenswerth, dass freies Carvenon sich physikalisch nicht immer wie ein ungesättigter Alkohol verhält. Der Eine von uns (F. W. Semmler) hat, ebenso wie A. W. W. und seine Schüler bei anderen Verbindungen, in letzterer Zeit die Beziehungen studirt, welche zwischen der chemischen Constitution von Alkoholen und Ketonen der Terpengruppe und den bei der kryoskopischen Untersuchung dieser Körper hervortretenden Ge-

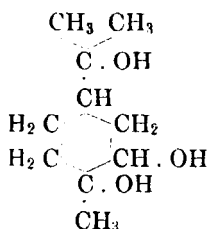
<sup>1)</sup> F. W. Semmler, diese Berichte 27. 895.

<sup>2)</sup> Siehe auch O. Wallach, Ann. d. Chem. 277, 130 und 286, 107.

frierpunktsanomalien bestehen. Die dabei gemachten Beobachtungen, über welche später berichtet werden soll, lassen deutlich ersehen, dass Carvenon die Gefrierpunkte der geprüften Lösungsmittel genau ebenso wie andere Ketone der Terpengruppe und anders, als die gleichzeitig untersuchten Alkohole beeinflusst.

Um weiteren Einblick in die Constitution von Carvotanacetone und Carvenon zu gewinnen, haben wir beide Ketone vergleichsweise abgebaut. Wir berichten in dieser Mittheilung über die aus Carvenon erhaltenen Körper. Hr. O. Wallach hat sich die Untersuchung des Carvenons ausdrücklich vorbehalten<sup>1)</sup>. Wir haben ihn daher in Kenntniss von unseren Resultaten gesetzt. Er theilt uns mit, dass unsere Versuche mit seinen Arbeiten, welche sich nach anderen Richtungen bewegen, nicht collidiren. Wir danken Hrn. O. Wallach verbindlich für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit welcher er der Bekanntgabe unserer Versuchsergebnisse zugestimmt hat.

Die Bildung von Carvenon, welches zuerst O. Wallach<sup>2)</sup> durch Erhitzen des bei 122° schmelzenden Trioxyhexahydrocymols,



mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt hat, ist neuerdings mehrfach beobachtet worden. Nach unserem Dafürhalten ist diese Verbindung am leichtesten mittels der von A. v. Baeyer<sup>3)</sup> angegebenen Methode, nämlich durch Eintragen von Dihydrocarvon in kalte, concentrirte Schwefelsäure und Ausgiessen der schwefelsauren Lösung auf Eis, zu gewinnen. Wir haben uns dieser Methode zur Darstellung des Carvenons bedient. Hr. J. Brecht theilt uns mit, dass Carvenon leicht auch aus Campher zu erhalten sei und sich ohne Mühe aus den Producten der Einwirkung von Schwefelsäure auf diesen Körper aussieden lasse<sup>4)</sup>.

#### Abbau des Carvenons.

Carvenon wird in Portionen von je 10 g mit einer verdünnten, ca. zweiprocentigen, wässrigen Auflösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Man wendet von dem Oxydationsmittel soviel an, dass auf

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 131.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 110.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1921.

<sup>4)</sup> Siehe auch Chemiker-Zeitung von Dr. G. Krause, Jahrgang XXIV (1898), Seite 443.

1 Mol. Carvenon drei für die Oxydation verfügbare Sauerstoffatome kommen. Man lässt die Reaction anfangs bei niedriger Temperatur und unter stetem Schütteln verlaufen und beendet sie durch gelindes Erwärmen. Das Reaktionsgemisch wird mit strömendem Wasserdampf behandelt, nachdem man Kohlensäure eingeleitet hat, um etwa vorhandenes freies Alkalihydrat zu binden. Mit den Wasserdämpfen gehen nur geringe Mengen unangegriffenen Carvenons über.

Die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit wird auf ein geringes Volum eingedampft und ausgeäthert, um ihr vorhandene, schwer flüchtige, neutrale Oxydationsproducte zu entziehen. Auch diese treten in nur kleinen Mengen bei der beschriebenen Operation auf und sind aus diesem Grunde nicht näher untersucht worden.

Nach dem Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure werden die aus dem Carvenon entstandenen Oxydationsproducte sauren Charakters ausgeäthert. 40 g Carvenon liefern ca. 36 g Rohsäure. In dieser giebt sich die Anwesenheit von Fettsäuren der niedrigen Kohlenstoffreihen durch den Geruch zu erkennen. Um die flüchtigen Fettsäuren abzutrennen, wird die Rohsäure der Destillation im strömenden Wasserdampf unterworfen. Dabei geht im Wesentlichen nur Ameisensäure in das Destillat über, welche durch ihre reducirende Einwirkung auf Quecksilber- und Silber-Salze nachgewiesen wurde. 40 g Carvenon lieferten bei der beschriebenen Oxydation etwa 4.5 g Ameisensäure.

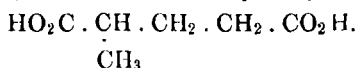
Die von Ameisensäure befreite Rohsäure wird titirt, um die zu ihrer Sättigung erforderliche Menge von Alkalihydrat bezw. Alkalicarbonat zu erfahren.

Man löst die Rohsäure alsdann in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit einer zur Sättigung der vorhandenen Säuren ungenügenden Menge Sodalösung aus. Diese Operation wiederholt man ein bis zwei Male. Die Natriumcarbonatauszüge werden mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert.

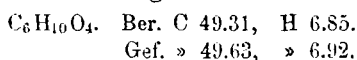
Aus dem ersten Sodauszug gewinnt man die bei der Oxydation des Carvenons gebildeten stärksten Säuren.

Das Gemenge dieser Säuren erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Dasselbe wird, ohné dass man die Abscheidung von Krystallen abwartet oder abgeschiedene Krystalle abfiltrirt, mit verdünnter Alkalilauge genau neutralisirt. Man versetzt die klare Lösung mit überschüssigem Kupferacetat und kocht, wobei sich ein schwer lösliches Kupfersalz abscheidet. Man filtrirt die Lösung von dem Niederschlag, zersetzt den Niederschlag wie die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Die aus dem Kupferniederschlag gewonnene Säure soll im Folgenden zunächst als Säure a und die aus der Flüssigkeit erhaltene Säure als Säure c bezeichnet werden.

$\alpha$ -Methylglutarsäure (Methyl-2-pentandisäure),

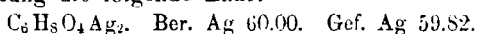


Die bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibende, aus dem schwerlöslichen Kupfersalz erhaltene Säure a wird als ein schnell krystallinisch erstarrendes Oel gewonnen. Beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin scheiden sich weisse, bei 77–78° schmelzende Krystalle aus, welche unter 22 mm Druck bei 214–215° sieden, in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol etwas schwerer löslich sind und alle Eigenschaften der bekannten  $\alpha$ -Methylglutarsäure zeigen.



Die Dibasicität der erhaltenen  $\alpha$ -Methylglutarsäure wurde durch Titiren festgestellt.

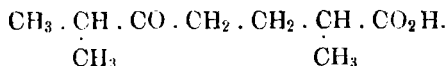
Das in Wasser unlösliche Silbersalz der Säure gab bei der Silberbestimmung die folgende Zahl:



$\alpha$ -Methylglutarsäure ist als ein Abbauprodukt des Carvenons bereits von Fr. Rochussen bei einer auf Veranlassung von J. Brecht ausgeführten Untersuchung erhalten worden <sup>1)</sup>.

Wir kommen auf die Säure c, welche aus der von  $\alpha$ -methylglutarsaurem Kupfer abfiltrirten Lösung durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern gewonnen wird, später zurück und erörtern zunächst die Säuren, welche in den zweiten und dritten Sodauszug bei der fractionirten Behandlung der aus dem Carvenon dargestellten Rohsäure mit Natriumcarbonat übergehen. Der zweite Sodauszug enthält in der Regel noch ein Säuregemisch. In den dritten Sodauszug geht dagegen bei richtigem Operiren nur derjenige Antheil der Rohsäure über, welcher den übrigen gebildeten Säuren gegenüber wesentlich schwächere saure Eigenschaften zeigt. Wir bezeichnen die aus dem dritten Sodauszug durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern isolirte Säure zunächst als Säure b.

Dimethyl-2.6-heptanon-5-säure-1,



Die nur schwach saure Eigenschaften zeigende Säure b ist ein Oel, welches bislang, selbst beim Abkühlen bis zu –20°, nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Sie giebt sich als einheitliche Säure dadurch zu erkennen, dass sie unter 14 mm Druck con-

<sup>1)</sup> Siehe die oben citirte Mittheilung in der Chemiker-Zeitung.

stant bei 166—168° übergeht. Sie ist nach der Formel  $C_9H_{16}O_3$  zusammengesetzt:

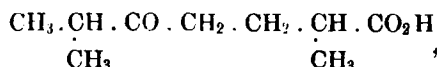
$C_9H_{16}O_3$ . Ber. C 62.79, H 9.30.  
Gef. » 62.63, » 9.28.

Volumgewicht bei 20° . . . . .	1.0214
Brechungsindex $n_D$ . . . . .	1.4488
Molekularrefraction ber. für eine Ketonsäure von der Formel $C_9H_{16}O_3$ . . . . .	45.50
Gefunden . . . . .	45.17

Die Säure b liefert bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein in Wasser schwer lösliches, bei 67—68° schmelzendes Oximidoderivat und wird dadurch als Ketonsäure gekennzeichnet.

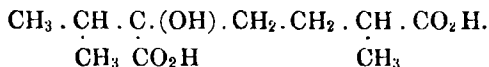
$C_9H_{16}O_2(:N.OH)$ . Ber. N 7.49. Gef. N 7.52.

Die nach der Formel  $C_9H_{16}O_3$  zusammengesetzte, soeben als Ketonsäure charakterisirte Säure b zerfällt bei weiterer Oxydation glatt in Aceton und die oben bereits erörterte  $\alpha$ -Methylglutarsäure. Da das Carvenon, aus welchem die Ketonsäure,  $C_9H_{16}O_3$ , sich bildet, durch Umwandlung in Carvomenthol,  $C_{10}H_{19}(OH)$ , und Caryomenthon,  $C_{10}H_{18}O$ , mit aller Schärfe als Derivat eines tetrahydriten *p*-Cymols nachgewiesen worden ist, so kann der Säure b, die bei weiterer Oxydation in Aceton und Methylglutarsäure zerfällt, nur die Formel:



zukommen. Sie ist mithin durch die angeführten Versuche als Dimethyl-2.6-heptanon-5-säure-1 charakterisirt.

Dimethyl-2.6-heptanol-5-säure-1-methylsäure-5  
( $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -isopropyl- $\alpha'$ -methyladipinsäure),



Die aus dem ersten Sodauszug der Rohsäure erhaltene, durch Kupferacetat aus neutraler Lösung beim Erwärmen nicht fällbare, oben als Säure c bezeichnete Säure ist das Hauptproduct des beschriebenen Abbaus von Carvenon. Da sie durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern aus einer Lösung isolirt wird, welche überschüssiges Kupferacetat enthält, so haftet ihr Essigsäure an, welche durch Behandlung mit strömendem Wasserdampf oder durch wiederholtes Abdampfen ihrer wässrigen Lösung auf dem Wasserbade zu entfernen ist. Die Säure c erstarrt danach allmählich zu einem Krystallbrei und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in weissen, bei 136—137° schmelzenden Krystallen gewonnen. Ueber

die kristallographische Untersuchung dieser Säure macht Hr. Prof. Deecke, welchem wir dafür verbindlichen Dank sagen, die nachstehenden Mittheilungen:

»Farblose Krystalle von rhombischem oder sechsseitigem Umriss, mit einem stumpfen Winkel von  $107^\circ$ .



Entwickelt sind ein Flächenpaar, das wir als Basis betrachten können, ein dazu senkrechtes und einige prismatische, schief liegende Flächen. Das Krystallsystem ist monoklin mit folgenden Flächen OP,  $\infty P$  und einer Hemipyramide P. Auf OP schiefer Axenaustritt mit kleinem Axenwinkel und horizontaler Dispersion. Die Doppelbrechung lebhaft. Die Auslöschung in der klinopinakoïdalen Zone wurde zu  $20^\circ$  bestimmt. Aetzfiguren auf der Basis hatten gerundet dreiseitige Umrisse bei monokliner Symmetrie.



Die Säure c ist nach der Formel  $C_{10}H_{18}O_5$  zusammengesetzt.

$C_{10}H_{18}O_5$ . Ber. C 55.05, H 8.26.  
Gef. » 55.12, 54.67, » 8.41, 8.41.

Durch Titriren mit Alkalilauge wurde die Verbindung als zweibasisch festgestellt.

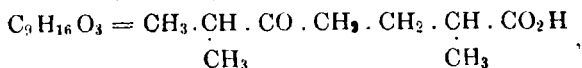
Die Silberbestimmung in ihrem schwer löslichen Silbersalz ergab:

$C_{10}H_{16}O_5Ag_2$ . Ber. Ag 50.00. Gef. Ag 50.51.

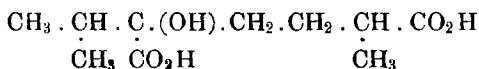
Bei dem Erwärmen über ihren Schmelzpunkt geht die Säure c unter Abspaltung von Wasser in eine einbasische Lactonsäure von der Formel  $C_{10}H_{16}O_4$  über, wie durch Titriren ermittelt wurde. Der Schmelzpunkt der Lactonsäure liegt unscharf um  $100^\circ$ .

$C_{10}H_{16}O_4$ . Ber. C 60.00, H 8.00.  
Gef. » 59.61, » 8.02.

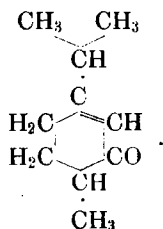
Bei gelinder Oxydation wird aus der Säure c,  $C_{10}H_{18}O_5$ , ein Kohlenstoffatom als Kohlensäure abgespalten, indem die oben beschriebene Dimethyl-2.6-heptanon-5-säure,



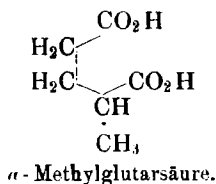
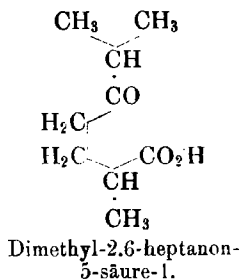
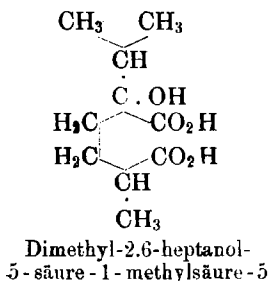
entsteht. Die Säure c,  $C_{10}H_{18}O_5$ , enthält im Molekül die Elemente der Ameisensäure mehr, als die soeben erwähnte Dimethylheptanon-säure. Der Säure c kann demnach nur die Formel:



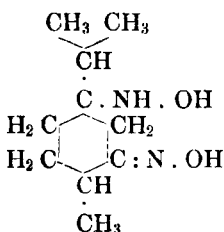
zukommen; sie wird durch den soeben erläuterten Abbau als Dimethyl-2.6-heptanol-5-säure-1-methylsäure-5 gekennzeichnet. Dieselbe ist eine Oxydicarbonsäure, deren alkoholisches Hydroxyl zu einer der beiden Carboxylgruppen die  $\delta$ -Stellung einnimmt. Im vollen Einklang mit dieser Auffassung steht die beschriebene Umwandlung der Säure  $C_{10}H_{18}O_5$  in eine einbasische, wenig beständige Lactonsäure von der Formel  $C_{10}H_{16}O_4$ . Die Dimethyl-2.6-heptanol-5-säure-1-methylsäure-5,  $C_{10}H_{18}O_5$ , ist das erste Abbauprodukt des Carvenons,  $C_{10}H_{16}O$ , und tritt bei der Aboxydation desselben unter den beschriebenen Bedingungen als Hauptproduct auf. Aus der Umwandlung des Carvenons in Dimethyl-2.6-heptanol-5-säure-1-methylsäure-5 ergibt sich für das Carvenon unmittelbar und in eindeutiger Weise die Formel:



Die nachstehende Zusammenstellung der beschriebenen Oxydationsproducte lässt in klarer Weise den Verlauf des Abbaus ersehen:



Die soeben abgeleitete Formel des Carvenons macht das von O. Wallach beobachtete Verhalten dieses Ketons gegen Hydroxylamin<sup>1)</sup>, d. h. die Bildung eines normalen Ketoxims,  $C_{10}H_{16}(:N\ OH)$ , vom Schmp.  $91^{\circ}$  und eines nach der Formel  $C_{10}H_{20}N_2O_2$  zusammengesetzten Hydroxylaminderivates vom Schmp.  $162-163^{\circ}$  leicht verständlich. Das Letztere sollte nach der Formel:



constituirt, also ein Oxaminoderivat des Carvomenthoxims sein. Hr. C. Harries, welcher im Verlauf der letzten Jahre die aus ungesättigten Ketonen erhaltenen Hydroxylaminderivate mehrfach zum Gegenstande eingehenden Studiums gemacht, hat die Güte gehabt, die vorstehende Auffassung des Carvenonhydroxylaminderivates von der Formel  $C_{10}H_{20}N_2O_2$  durch einige Versuche zu controlliren. Er macht uns darüber die folgende Mittheilung:

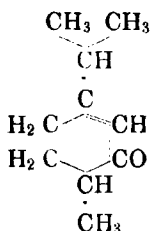
»2 g Carvenon wurden mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung, bereitet aus 1.83 g Hydroxylaminchlorhydrat, 0.6 g Natrium und 30 ccm Methylalkohol, vermischt. Bereits am anderen Tage schieden sich in reichlicher Menge glasglänzende Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen entsprechend der Angabe von O. Wallach bei  $163^{\circ}$ , bei schnellerem Erwärmen aber bei  $167-168^{\circ}$  beobachtet wurde und welche somit das von O. Wallach erhaltene Dihydroxylaminderivat des Carvenons darstellen. Die Krystalle reduciren Fehling'sche Lösung beim Erwärmen sofort, ein Beweis dafür, dass die bezügliche Verbindung die Oxaminogruppe  $NH.OH$  enthält. O. Piloty und O. Ruff<sup>2)</sup> haben gezeigt, dass man aus Substanzen, in denen die Oxaminogruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, durch Oxydation Nitrosokörper erhalten kann, welche im geschmolzenen Zustande und in Lösungen eine tiefblaue Farbe zeigen. Die aus dem Carvenon dargestellte Verbindung von der Formel  $C_{10}H_{20}N_2O_2$  giebt, nach dem von mir ermittelten Verfahren mit gelbem Quecksilberoxyd in verdünnt alkoholischer Lö-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **277**, 124 und 126.

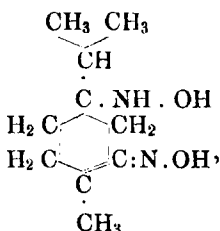
<sup>2)</sup> Diese Berichte **31**, 221. Siehe auch C. Harries und L. Jablonski, diese Berichte **31**, 1379.



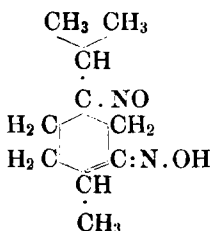
sung erwärmt, einen Nitrosokörper, welcher die Lösung prächtig blau färbt. Nach der für das Carvenon abgeleiteten Formel:



kann mithin dem bei 163 bzw. 167 und 168° schmelzenden Dihydroxylaminderivat dieses ungesättigten Ketons nur die Formel:

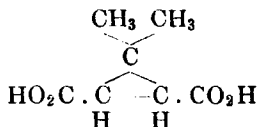


und dem daraus durch Oxydation entstehenden Nitrosokörper nur die Formel:



zukommen.“

Nachdem A. v. Baeyer<sup>1)</sup> die Bildung von Caron aus dem Bromhydrat des Dihydrocarvons festgestellt, sowie den unter der Einwirkung von Schwefelsäure leicht erfolgenden Uebergang von Caron in Carvenon<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, und nachdem A. v. Baeyer und W. Ipatiew<sup>3)</sup> durch Abbau des Carons zur Caronsäure<sup>4)</sup>,



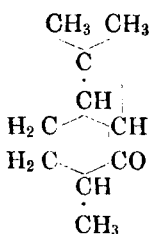
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1919.

<sup>2)</sup> Ibidem 27, 1921.

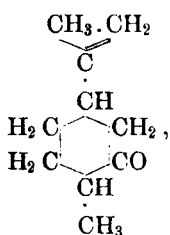
<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2796.

<sup>4)</sup> Siehe auch W. H. Perkin und J. F. Thorpe, Synthese der *cis*- und *trans*-Caronsäure, Proceedings Chem. Soc. 1897, 98, No. 193, 107, 108.

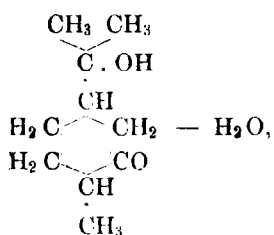
mit Sicherheit ermittelt haben, dass die Constitution des Carons der Formel:



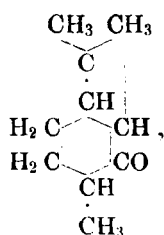
entspricht, sind die einzelnen Phasen klargestellt, in denen der Uebergang von Dihydrocarvon in Carvenon sich vollzieht. Diese Phasen werden durch die nachstehenden Formelbilder zur Anschauung gebracht:



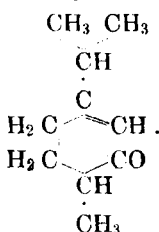
Dihydrocarvon



Oxytetrahydrocarvon

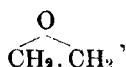


Caron

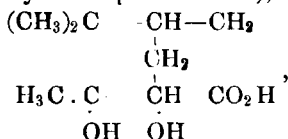


Carvenon.

Angesichts der bekannten Thatsachen, 1. dass Glykol,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , unter der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln in Aethylenoxyd,

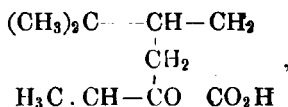


übergeht und dieses sich leicht in Acetaldehyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COH}$ , umlagert und 2. dass  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure<sup>1)</sup>,

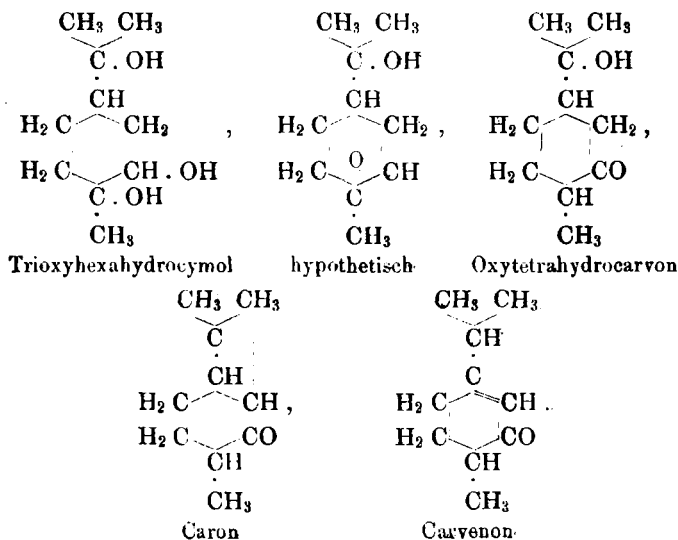


<sup>1)</sup> F. Tiemann, diese Berichte 29, 3015.

in analoger Weise Pinonsäure,



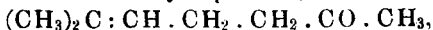
liefert, ist nunmehr auch der von O. Wallach<sup>1)</sup> beobachtete Uebergang des durch Oxydation von Terpeneol gewonnenen Trioxyhexahydrocymols in Carvenon leicht verständlich; er lässt sich durch die nachstehenden Formelbilder darstellen:



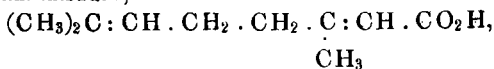
#### 482. Ferd. Tiemann: Ueber die Umwandlung von Geraniumsäure in Citronellsäure.

(Aus dem Berliner l. chem. Universitäts-Laborat.; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> habe ich die Methoden ausführlich erörtert, welche die Synthese des Methylheptenons,



und der Geraniumsäure,



gestatten. Diese Methoden sind meines Erachtens in theoretischer Beziehung von hervorragendem Interesse. Man kann, wie ich gezeigt

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 818 und 824.