

404. H. v. Pechmann: Ueber Diazomethandisulfonsäure.

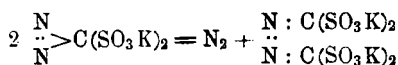
[2. Mittheilung¹⁾].

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Tübingen.]

(Eingeg. am 15. August.)

Verhalten beim Erhitzen.

Es ist eine schon früher erwähnte charakteristische Eigenthümlichkeit des diazomethandisulfonsauren Kaliums, beim Erhitzen nach dem Verlust des Krystallwassers stickstoffärmere Verbindungen zu liefern. Eine derselben ist unschwer zu isoliren. Sie entsteht nach der Gleichung:



und soll als azinmethandisulfonsaures Kalium bezeichnet werden. Diese Reaction entspricht dem von Curtius²⁾ beschriebenen Uebergang der Diazobernsteinsäure in die unsymmetrische Azinbernsteinsäure und darf wohl als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Auffassung der Diazomethandisulfonsäure gelten.

Azinmethandisulfonsaures Kalium

wird dargestellt, indem man das zerriebene Diazosalz zuerst bei 100° im Wasserstoffstrom entwässert und dann 10—12 Stunden auf 120—130° erhitzt, und zwar, um sonst mögliche Explosionen zu vermeiden, am zweckmässigsten durch Kochen mit Xylol. Das schwach gefärbte, meist noch Diazosalz enthaltende Reactionsproduct geht beim Kochen mit der fünffachen Menge Wasser unter lebhafter Gasentwicklung in Lösung. Beim Erkalten krystallisirt die neue Verbindung in weissen rosetten- oder sägeförmig gruppirten Prismen aus. Ausbeute 50 pCt. des Ausgangsmaterials.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{K})_4, 2\text{H}_2\text{O}$.

Proc.: C 4.3, H 0.7, N 5.0, S 23.9, K 27.9.

Gef. » » 4.2, 3.6, » 1.2, 0.9, » 4.5, » 23.2, » 27.7.

Die Krystallwasserbestimmungen:

Ber. Procente: H_2O 6.4.

Gef. » » 7.0—7.4.

lieferten etwas zu hohe Zahlen, weil die Verbindung bei höherer Temperatur ausser Wasser auch Stickstoff abgibt. Ein analysenreines weiteres Abbauprodukt ist noch nicht isolirt worden.

Das Verhalten der Verbindung gegen kochende Säuren entspricht der gegebenen Formel; der Schwefel wird als schweflige Säure, der Stickstoff als Hydrazin abgespalten. Charakteristisch verhält sie sich gegen Chlorbaryum, wodurch in mässig verdünnter Lösung ein Niederschlag entsteht, der im Ueberschuss des Fällungs-

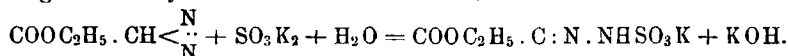
¹⁾ Vergl. diese Berichte 28, 2374. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 39, 135.

mittels wieder verschwindet, worauf alsbald glänzende zugespitzte Blättchen auskrystallisiren, die sich auch beim Kochen nicht mehr lösen. Eine bemerkenswerthe Veränderung, welche durch Kalilauge hervorgerufen wird, ist bei der Schwierigkeit, grössere Mengen der Verbindung darzustellen, noch nicht studirt worden.

Verhalten gegen Diazobenzol.

Sowohl diazomethandisulfonsaures Kalium als Diazoessigester vereinigen sich mit Kaliumsulfid zu krystallisirenden Additionsproducten, welche als sulfohydrazimethyldisulfonsaures Kalium¹⁾, $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{CH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NSO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$, und Kaliumsulfhydrazimethylen-carbonester²⁾, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NSO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$, beschrieben worden sind.

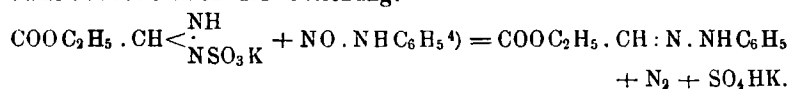
Die Berechtigung dieser Formeln beruht auf der Annahme, dass die Addition von Sulfid an aliphatische Diazoverbindungen in derselben Weise wie in der aromatischen Reihe³⁾ verläuft, nämlich einfach unter Lösung der doppelten Stickstoffbindung. Einwurfsfrei waren sie vielleicht deshalb nicht, weil unter Sprengung des Diazomethanringes auch Hydrazone entstehen konnten, z. B.



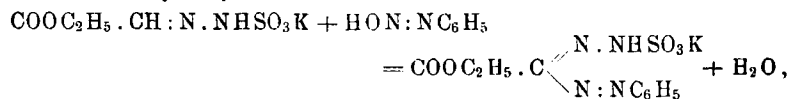
Die Wahrnehmung, dass die oben erwähnten Sulfidverbindungen mit Diazobenzol reagiren, führte zu einer Reihe von Beobachtungen, welche die bisherigen Formeln bestätigen dürften.

Sulfidverbindung des Diazoessigesters und Diazobenzol.

Diese Verbindungen liefern in essigsaurer Lösung neben Stickstoff und Schwefelsäure das Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters nach der Gleichung:



In alkalischer Lösung geht die Reaction weiter, indem unter Aufnahme eines zweiten Diazobenzolmoleküls Formazyllameisenester entsteht. Wäre die Sulfidverbindung des Diazoessigesters ein Hydrazon, so hätte schon die Aufnahme des ersten Diazobenzols einen Formazylkörper liefern sollen:



was nicht der Fall ist.

¹⁾ v. Pochmann und Manck, diese Berichte 28, 2380.

²⁾ Diese Berichte 28, 1847.

³⁾ Diese Berichte 28, 863.

⁴⁾ Die Nitrosaminformel gestattet die einfachste Formulirung.

Phenylhydrazonglyoxylsäureester

entsteht als gelblicher Niederschlag, wenn in die auf 0° abgekühlte Lösung der Sulfitverbindung schwach saures Diazobenzolacetat einfließt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Hydrazon in fast farblosen rhombischen Blättchen. Ausbeute quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NH.N:CH.COOC_2H_5$.

Procente: N 17.04.

Gef. • > 16.84.

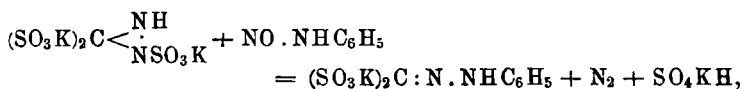
Schmp. 130—131°. Löslich in den meisten heissen Lösungsmitteln. Ferrichlorid oder Kaliumdichromat färben die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure rothviolet. Mit alkoholischem Natron verseift, entsteht das bekannte Phenylhydrazon der Glyoxylsäure, das bei 143—145°, also etwas höher als nach den bisherigen Angaben schmilzt.

Formazylameisenester

erhält man als tiefrothe Färbung, wenn die Lösung der Sulfitverbindung in die auf 0° abgekühlte alkalische Lösung von 2 Mol. Diazobenzol gegossen wird. Ausbeute 80 pCt. der Theorie. Krystallisiert aus kochendem Alkohol in den charakteristischen Schuppen vom Schmp. 117°. Beim Verseifen entsteht Formazylameisensäure vom Schmp. 162°.

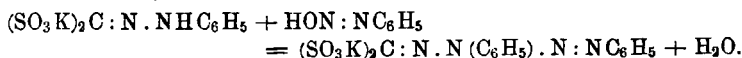
Sulfitverbindung des diazomethandisulfonsauren Kaliums und Diazobenzol.

In essigsaurer Lösung verläuft die Reaction wie bei dem Diazoessigesterderivat. Unter Elimination des Stickstoffs und der Sulfo-Gruppe als Schwefelsäure entsteht das Phenylhydrazon der Methanaldisulfonsäure:

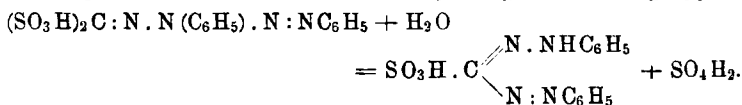


welches im Kleinen auch aus Methandisulfonsäureester und alkalischem Diazobenzol erhalten wurde.

Es wird dadurch sehr unwahrscheinlich, dass das Sulfitderivat der Diazoverbindung ein Hydrazon ist, denn ein solches hätte eine Formazylverbindung liefern sollen. Eine solche entsteht aber zunächst nicht einmal in alkalischer Lösung; in diesem Falle nehmen wiederum zwei Moleküle Diazobenzol an der Reaction Theil, wobei das primär entstandene Hydrazon, an dessen Hydrazonkohlenstoff kein bewegliches Wasserstoffatom haftet, in einen diazoamidobenzolartigen Körper, diazobenzolphenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium, übergeht:

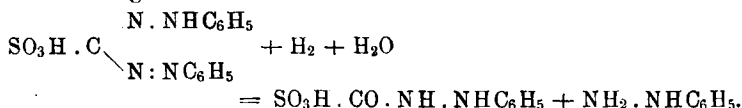


Die Verbindung entsteht auch durch alkalische Kupplung des Hydrazons mit Diazobenzol. Als Diazoamidoverbindung erleidet sie schon durch verdünnte kalte Säuren Spaltung in Diazobenzol und Hydrazon. Alkoholische Salzsäure lagert sie dagegen in die freie Formazylsulfonsäure um unter Abspaltung einer Sulfogruppe:



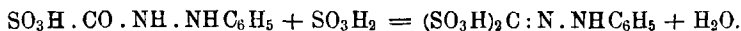
Dass die neue Formazylverbindung nicht das Product einer complicirten Reaction, sondern einer einfachen Umlagerung ist, dürfte daraus hervorgehen, dass die aus dem Hydrazon und Bromdiazobenzol entstehende Monobromdiazoamidoverbindung durch alkoholische Salzsäure in eine Monobromformazylsulfonsäure verwandelt wird.

Für die Richtigkeit der Auffassung der Formazylsulfonsäure spricht ihr Verhalten bei der Reduction mit Zinkstaub und verdünnten Säuren. H. v. Pechmann und P. Runge¹⁾ haben gezeigt, dass Formazylverbindungen dabei in Hydrazin und Hydrazid gespalten werden. Die Formazylsulfonsäure zeigt ein analoges Verhalten gemäss der Gleichung:



Jene Sulfonsäure erleidet sofort eine weitere Veränderung, indem sie theils nach der Gleichung:

$\text{SO}_3\text{H}.\text{CO}.\text{NH}.\text{NHC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$
zerfällt, theils unter Addition der so entstandenen schwefligen Säure Phenylhydrazonmethandisulfonsäure liefert nach der Gleichung:



Dieses Verhalten entspricht vollständig der früheren Beobachtung²⁾ über die analoge Umwandlung der Methanaldisulfonsäure in Methanoltrisulfonsäure.

Phenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}.\text{N}:\text{C}(\text{SO}_3\text{K})_2$.

Man versetzt das Sulfitadditionsproduct des diazomethandisulfonsauren Kaliums in der 8fachen Menge Wasser mit überschüssigem ($1\frac{1}{2}$ Mol.), möglichst concentrirtem Diazobenzolacetat und lässt über Nacht stehen. Nach Trennung von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen wird die entstandene Schwefelsäure mit Baryumacetat genau ausgefällt und bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Hydrazon aus dem Filtrat durch

¹⁾ Diese Berichte 28, 1694.

²⁾ Diese Berichte 28, 2380.

Alkohol gefällt. Es wird aus heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2S_2O_6K_2$.

Procente: C 23.6, H 1.7, N 7.9, K 21.9.

Gef. » » 23.8, » 1.9, » 7.8, » 20.9.

Das Salz, welches übrigens zweckmässiger aus der unten beschriebenen Diazoamidoverbindung durch Spaltung mit verdünnter Salzsäure dargestellt wird, krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden flachen Nadeln. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid oder Kaliumchromat violett. Beim Kochen mit Säuren tritt Spaltung ein, es wurden Phenylhydrazin und schweflige Säure nachgewiesen. Salpetrige Säure liefert ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirendes, schwefelfreies Product vom Schmp. 88—90°. Diazobenzol kuppelt in alkalischer Lösung zu der folgenden Verbindung.

Diazobenzolphenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium,
 $C_6H_5N:N.N(C_6H_5).N:C(SO_3K)_2$.

Zur Darstellung geht man besser vom sulfohydrazimethandisulfonsauren Kalium aus. 42 g Anilin werden in 200 g Wasser und 100 g rauchender Salzsäure diazotirt und bei -5° in eine Auflösung von 53 g Aetzkali in 250 g Wasser gegossen. Diese Mischung lässt man in eine Lösung von 80 g der Sulfitverbindung in 500 g Wasser fließen, worauf unter Aufschäumen die Diazoamidoverbindung als orangegelber Niederschlag ausfällt, der durch Potasche völlig ausgesalzen und alsbald abgesaugt wird. Ausbeute 60 g.

Zur Reinigung rührt man mit der doppelten Menge Wasser an, saugt ab, behandelt das Ungelöste nun mit der 12fachen Menge Wasser und fällt die vereinigten Filtrate mit Alkohol.

Analyse der vacuumtrocknen Substanz: Ber. für $C_{13}H_{10}N_4S_2O_6K_2$.

Procente: C 33.9, H 2.2, N 12.2, S 13.9, K 17.0.

Im Mittel gef. » » 34.0, » 2.3, » 11.8, » 13.5, » 16.3.

Orangegelbe feine Nadelchen, die sich am Licht dunkler färben. Mit gelber Farbe in reinem Wasser leicht löslich, schwerer in alkalihaltigem. Verpuffen im Schmelzröhrchen bei 180° . Concentrirte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe. Quecksilbernitrat verursacht einen purpurnen Niederschlag. Alkalische Reductionsmittel färben vorübergehend intensiv roth.

Durch kalte verdünnte Säuren wird die Lösung der Diazoamidoverbindung entfärbt und enthält dann Hydrazon und Diazobenzol. Versetzt man nun mit Kali, so entsteht wieder ein Niederschlag des Diazoamidosalzes, Alkohol fällt dagegen Hydrazon aus (zweckmässige Darstellung desselben). Alkalisches *p*-Naphtol liefert

die theoretische Menge Azofarbstoff. Beim Kochen mit Säuren entweicht Diazostickstoff.

Analyse: Ber. Procente: N 6.1.
Gef. » » 6.4.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der wässrigen neutralen oder alkalisch gemachten Lösung. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme, fallen schwefelfreie Nadelchen vom Schmp. 187°, die noch nicht näher untersucht wurden, aus, während in der Lösung zwei Verbindungen enthalten sind, nämlich das vorstehend beschriebene Hydrazon und benzoldiazosulfonsaures Kalium. Zur Trennung dampft man bis zur Krytallisation ein, worauf beim Erkalten die Diazoverbindung auskrystallisirt; aus dem Filtrat fällt Alkohol das Hydrazon.

Das phenylhydrazonmethandisulfonsaure Kalium wurde durch Eigenschaften und Analyse identificirt:

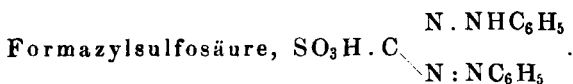
Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2S_2O_6K_2$.
Procente: C 23.6, H 1.7, N 7.9, S 18.0, K 21.9.
Gef. » » 23.6, » 1.7, » 8.0, » 18.0, » 21.8.

Das benzoldiazosulfonsaure Kalium besass Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Verbindung:

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2SO_3K$.
Procente: C 32.1, H 2.0, N 12.5, S 14.2, K 17.4.
Gef. » » 33.0, » 1.9, » 12.7, » 14.1, » 17.2.

Seine Entstehung ist erklärlich, weil seine Componenten, Diazobenzol und Kaliumsulfit, unter den Zersetzungsproducten der Diazoverbindungen durch Wasser oder Alkalien auftreten.

Alkoholische Salzsäure lagert um zu



Die Diazoamidoverbindung wird fein zerrieben, in der 10 fachen Menge Alkohol suspendirt und unter Kühlung mit alkoholischer Salzsäure versetzt, bis ein Brei von violetten stark reflectirenden Schuppen entstanden ist. Abgesaugt, auf Thon getrocknet und aus viel kochendem Essigäther umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_4SO_3$.
Procente: C 51.3, H 3.9, N 18.4, S 10.5.
Gef. » » 50.9, » 4.3, » 18.3, » 10.7.

Violette, blau reflectirende Blättchen, schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Sintern im Schmelzröhrchen bei 192°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, welche durch etwas Salpetersäure in Violet umschlägt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird der Körper zerstört, wobei schweflige Säure und Phenylhydrazin nachgewiesen wurden. Reductionsmittel entfärben fast augenblicklich; da-

bei entstehen Anilin, Phenylhydrazin (nicht immer nachweisbar) und merkwürdigerweise phenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium, dessen Bildung schon oben erklärt wurde. Zur Identificirung wurde es analysirt:

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2S_2O_6K_3$.

Procente: N 7.9, K 21.9.

Gef. » » 7.9, » 22.3.

Formazylsulfonsaures Kalium krystallisirt aus der Lösung der Säure in Kaliumacetat in rothen, cantharidenglänzenden Nadeln, die aus heissem Wasser oder sehr viel kochendem Alkohol umkrystallisirt werden können.

p-Bromdiazobenzol phenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium, $C_6H_4BrN:N.N(C_6H_5)N:C(SO_3K)_2$.

Aus dem Hydrazon und *p*-Bromdiazobenzol in Potasche-alkalischer Lösung. Orangegelbe, relativ schwer lösliche Nadelchen; zeigen das Verhalten des bromfreien Salzes.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9BrN_4S_2O_6K_2$.

Procente: Br 14.8.

Gef. » » 15.0.

p-Bromformazylsulfonsäure, $SO_3H.C \begin{array}{l} \nearrow N.NH.C_6H_5 \\ \searrow N:NC_6H_4Br \end{array}$

Aus vorstehender Verbindung und alkoholischer Salzsäure. Violette Schuppen aus Essigäther. Sintern bei 196° .

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}BrN_4SO_3$.

Procente: Br 20.9.

Gef. » » 20.9.

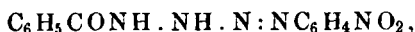
Benzoylhydrazone und Diazobenzol.

Obwohl das verschiedene Verhalten des Diazobenzols einerseits gegen Phenylhydrazone (Bildung von Formazylverbindungen), andererseits gegen die Sulfatadditionsproducte aliphatischer Diazokörper (wobei zunächst Hydrazone entstehen), darauf hinweist, dass letztere nicht die Constitution von Hydrazonen besitzen können, so war es doch wünschenswerth, auch das Verhalten eines Hydrazons kennen zu lernen, welches nicht vom Phenylhydrazin, sondern einem Hydrazin abstammt, welches durch aliphatischen Kohlenstoff substituirt ist. Zu diesem Zwecke wurden das Benzoylhydrazon des Benzaldehydes¹⁾, $C_6H_5CONH.N:CHC_6H_5$, und der Brenztraubensäure, $C_6H_5CONH.N:C(CH_3)COOH$, gewählt.

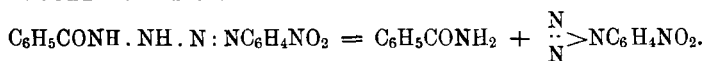
Ersteres wurde unter den Bedingungen eines zweimaligen Versuches von Diazobenzol fast gar nicht angegriffen; letzteres lieferte

¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. 50, 301.

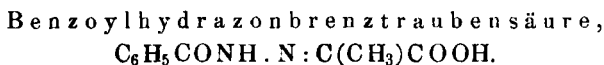
— es kam dabei *p*-Nitrodiazobenzol zur Anwendung — unter Abspaltung von Brenztraubensäure eine Verbindung von der muthmaasslichen Formel:



welche auch aus Benzoylhydrazin entsteht und demnach ein Analogon des von Curtius¹⁾ entdeckten »Hippurylphenylbuzylens« ist. Da der Körper nicht umkrystallisirbar ist, können zwar keine analytischen Belege dafür erbracht werden, an jener Formel ist aber kaum zu zweifeln, besonders weil beim Erwärmen mit irgend einem Lösungsmittel der Hauptsache nach Spaltung in Benzamid und *p*-Nitrodiazobenzolimid stattfindet:



Das Benzoylhydrazon der Brenztraubensäure wird demnach zwar durch Diazobenzol wie die Sulfitderivate der aliphatischen Diazoverbindungen gespalten; eine Analogie in der Constitution jener Körper kann aber daraus nicht gefolgert werden, weil der weitere Verlauf der Reaction sich verschieden gestaltet, indem das Diazobenzol im ersteren Falle an das Hydrazin, in dem letzteren dagegen an das Keton tritt.



Verdünnte reine Brenztraubensäure wird mit der heissen wässrigen Lösung des äquivalenten Benzoylhydrazins vermischt und das nach dem Erkalten auskrystallisirte Hydrazon aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Farblose Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten und bei 112° schmelzen; bei 110—115° oder bei längerem Liegen im Vacuum über Schwefelsäure geben sie Wasser ab, worauf der Schmelzpunkt auf 155° steigt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$, H_2O .

Procente: N 12.5, $1\text{H}_2\text{O}$ 8.0.

Gef. » » 12.4, 12.3, » 7.9.

In Alkalien und Alkalicarbonaten ohne Zersetzung löslich. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, womit die Brenztraubensäure nicht nur durch Diazobenzol, sondern auch durch Benzaldehyd schon in der Kälte verdrängt wird.

p-Nitrodiazobenzolbenzoylhydrazin

entsteht sowohl aus dem oben beschriebenen Hydrazon als aus Benzoylhydrazin und Nitrodiazobenzol in essigsaurer Lösung. Citronengelber

¹⁾ Diese Berichte 26, 1268.

Niederschlag, der beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in Benzamid und das Griess'sche

p-Nitrodiazobenzolimid

zerfällt, welch letzteres analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_4O_2$.

Procente: C 43.9, H 2.4, N 34.1.

Gef. » » 44.1, » 2.7, » 34.0.

Gelbliche Blättchen aus Ligoïn, Schmp. 71 — 72°, mit Wasserdämpfen flüchtig. Entsteht glatt auch aus Hydrazin und Nitrodiazobenzol in essigsaurer Lösung neben Ammoniak.

Vorstehende Untersuchung, welche durch die Schwierigkeiten, denen wir anfänglich bei der Reindarstellung der beschriebenen schwefelhaltigen Verbindungen begegneten, nicht mühelos war, wurde von Hrn. Dr. Oscar Unger mit unermüdlicher Geduld ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

405. W. Autenrieth: Berichtigung.

(Eingegangen am 15. August.)

In No. 11 dieser Berichte habe ich mitgetheilt, dass aus den beiden isomeren β -Chlorcrotonsäureäthylestern mit Phenylhydrazin unter den gleichen Bedingungen auch die gleichen Reactionsproducte entstehen, nämlich Phenylmethylpyrazolon (Schmp. 127°), Bisphenylmethylpyrazolon und eine in rothen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 155°. Diese letztere Substanz hat sich als identisch erwiesen sowohl mit dem von Knorr¹⁾ aus Diazobenzolchlorid und Phenylmethylpyrazolon erhaltenen 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol, als auch mit dem von demselben Forscher aus Rubazonsäure und Phenylhydrazin gewonnenen Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon; hierdurch war aber natürlich auch der Nachweis der Identität der beiden letzteren Substanzen erbracht. Hr. Prof. Knorr hat die Freundlichkeit gehabt, mir mitzutheilen, dass ich eine hierauf bezügliche Abhandlung von ihm²⁾ übersehen habe, in welcher er diesen Nachweis schon gebracht und erwähnt hat, dass die fragliche Substanz vom Schmp. 155° als das Phenylhydrazon des Phenylmethyl-4-ketopyrazolons anzusehen sei.

In der erwähnten Abhandlung habe ich angeführt, dass das Bisphenylmethylpyrazolon auf Grund von mir dargestellter Acidyl-

¹⁾ L. Knorr, Ann. d. Chem. 238, 137.

²⁾ L. Knorr, diese Berichte 21, 1201.