

117. D. Vorländer: Ueber krystallinisch-flüssige Substanzen.

[Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingeg. am 6. Febr. 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Das Vorkommen einer doppelbrechenden flüssigen Phase beim Schmelzen einiger Substanzen ist durch die mikroskopischen Untersuchungen von O. Lehmann¹⁾ und durch die physikalisch-chemischen Arbeiten von R. Schenck²⁾ sichergestellt. Von den Substanzen ist zuerst das Jodsilber von O. Lehmann, die Cholesterinacyl von Reinitzer³⁾ und die *p*-Azoxyphenoläther, Azoxy-Anisol und -Phenetol von Gattermann und Ritschke⁴⁾ als anisotrop flüssig beobachtet worden. — Bei Gelegenheit einer Untersuchung der *p*-Azobenzoëssäureester hatte ich mit Felix Meyer⁵⁾ den *p*-Azoxybenzoëssäureäthylester dargestellt, und nach vielen vergeblichen Versuchen, die Azo- und Azoxy-Ester in reiner Form von annähernd constantem Schmelzpunkt zu gewinnen, stellte sich heraus, dass der *p*-Azoxybenzoëssäureäthylester mit zu jener kleinen Zahl von Substanzen gehört, welche in einer anisotrop flüssigen Phase aufzutreten vermögen. Der Azoxyester hat zwei scharfe Schmelzpunkte: der erste bezeichnet den Uebergang von der festen krystallinischen zu der trüben anisotrop flüssigen Form bei 114°, der zweite Schmelzpunkt die Verwandlung der trüben anisotropen Flüssigkeit in die klare isotrope Flüssigkeit bei 121°. Die Erscheinung kann schon mit blossem Auge beobachtet werden, besser mit der Lupe, und die Entstehung der anisotropen Flüssigkeit ist zwischen gekreuzten Nikols unter dem Polarisationsmikroskop deutlich zu erkennen an der Aufhellung der Flüssigkeit und der Abscheidung der eigenartigen rundlichen Gebilde mit schwarzem Kreuz, wenn man einige Krystallfragmente der Substanz völlig schmilzt und dann erkalten lässt. Die klare Flüssigkeit krystallisirt alsdann zweimal, indem die beim Schmelzen auftretenden Erscheinungen in umgekehrter Folge auftreten. Dass die trübe doppelbrechende Phase noch flüssig ist, kann man durch Schmelzen einer etwas grösseren Menge des *p*-Azoxybenzoëssäureesters nachweisen. Die isotrop flüssige Phase ist dünnflüssig, verhältnissmässig leicht beweglich; dann folgt beim Erkalten die anisotrope Phase, welche sich durch Neigung des Uhrglases nur zu langsamem Fliessen bringen, mit dem Glasstab aber

¹⁾ Flüssige Krystalle. Leipzig, W. Engelmann 1904.²⁾ Kryst. Flüssigkeiten und flüssige Krystalle, Leipzig, W. Engelmann 1905.³⁾ Wiener Monatsh. 9, 435 [1888].⁴⁾ Diese Berichte 23, 1738 [1890].⁵⁾ Ann. d. Chem. 320, 122 [1902] und 326, 331 [1903].

wie ein Syrup verreiben lässt, und schliesslich geht letzterer bei weiterem Erkalten in die harte, anisotrope, feste Form über. Beide Uebergänge sind scharf, verlaufen rasch und sind gänzlich verschieden von der Erscheinung des allmählichen Zusammensinterns, welches beim Schmelzen unreiner oder sich zersetzender Substanzen beobachtet wird und allgemein bekannt ist. Es gelang O. Lehmann¹⁾, durch Zusatz kleiner Mengen von Colophonium oder Bromnaphtalin zu dem isotropen Schmelzfluss unseres *p*-Azoxybenzoësäureäthylesters beim Erkalten die Ausscheidung langer, dünner Krystallnadeln der anisotropen flüssigen Phase zu erhalten und bei starker Vergrösserung photographisch zu fixiren, Krystallnadeln, welche alle Eigenschaften gewöhnlicher Krystalle haben, jedoch fliegend und weich sind. Die Berechtigung des Namens »flüssige oder fließende Krystalle« wird man somit anerkennen müssen.

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchung fiel uns eine gewisse Parallele auf zwischen den Azo- und Azoxy-Anisolen einerseits und den Azo- und Azoxy-Benzoësäureestern andererseits. Bei beiden, den Phenoläthern und den Benzoësäureestern, ist die Azoxygruppe diejenige, welche die krystallinisch flüssige Phase hervorruft, denn durch Reduction zu den Azokörpern verschwindet die Erscheinung. Sodann ist bei beiden die Parastellung der Substituenten von Einfluss, denn Orthoazoxyanisol bildet im Gegensatz zur Paraverbindung keine krystallinische Flüssigkeit, und ebenso fehlt letztere bei den von Felix Meyer und K. Dahlem²⁾ dargestellten Ortho- und Meta-Azoxybenzoësäureestern. Mit K. Dahlem wurden ausser den Aethylestern auch die Methylester der Azoxybenzoësäuren geprüft, doch ohne Erfolg. Die Parallele mit den Azoxyphenoläthern ist also hier nicht mehr vorhanden; sowohl Methyl- als Aethyl-Aether und auch der von Gattermann und Rising³⁾ untersuchte gemischte Methyläthyläther des *p*-Azoxyphenols, welchem wir noch den norm. Propyläther (1. Schmp. 116°; 2. Schmp. 122°) hinzuzählen können, bilden eine krystallinische Flüssigkeit. In Gemeinschaft mit C. Siebert habe ich eine Reihe von *p*-Azoxybenzoësäureestern dargestellt, doch nicht durch Verlängerung und nicht durch Verzweigung des Alkyls war eine flüssig krystallinische Substanz zu erzielen. Die Erscheinung bleibt auf den Aethylester der *p*-Azoxybenzoësäure beschränkt; wenigstens ist mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln bei den übrigen Estern ein doppelter Schmelzpunkt nicht zu beobachten. Vielleicht beträgt das Existenzgebiet der anisotropen Flüssigkeit nur wenige $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{1000}$ Grade und entzieht sich dadurch der Beobachtung.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Ann. d. Chem. **326**, 331 (1903).

³⁾ Diese Berichte **37**, 43 (1904).

Schmelzpunkte der *p*-Azoxybenzoësäureester (uncorr.).

Methyl	203°	<i>iso</i> -Amyl	122°
<i>norm.</i> Propyl	103°	Allyl	88–89°
<i>iso</i> -Propyl	96°	Benzyl	147°.
<i>norm.</i> Butyl	105°.		

Bei den folgenden Untersuchungen haben wir uns durch den Gedanken leiten lassen, dass die Bildung des krystallinisch flüssigen Zustandes durch dieselben Atomgruppen hervorgerufen oder begünstigt werden könnte, welche auch andere physikalische Eigenschaften, Lichtbrechung, Farbe, Drehungsvermögen u. a., beeinflussen. In erster Linie kam der Aethylenrest mit der Kohlenstoffdoppelbindung in Frage. Die Versuche hatten ein überraschend günstiges Resultat. Unter den *p*-Azoxyzimmtsäureestern habe ich mit C. Siebert und P. Hansen eine beträchtliche Anzahl krystallinisch flüssiger Substanzen aufgefunden. Nicht nur der Aethylester, sondern sämtliche aliphatische Ester der *p*-Azoxyzimmtsäure vom Methyl- bis zum Cetyl-Ester bilden die krystallinisch flüssige Phase, welche durch grosse Zähigkeit, Lichtbrechung (Aenderung entsprechend dem Verhältniss von Benzoësäureester zu Zimmtsäureester) und durch das grosse Temperaturintervall, mehr als 110°, alle bisher bekannten Beispiele übertrifft. Beim Schmelzen im Röhrchen bildet die anisotrope flüssige Phase eine Gallerte, deren Theile kaum noch fliessen; einzelne Tröpfchen haben jedoch die Neigung, sich zu einem Tropfen zu vereinigen. Durch Einfügung der Doppelbindung ist die sehr schwach gelbliche Färbung der Azoxybenzoësäureester in citronengelb übergegangen. Schmilzt man die Azoxyzimmtsäureester mit wenig Colophonium zusammen, so sieht man beim Erkalten Krystalle der anisotrop flüssigen Phase, welche den von Lehmann bei *p*-Azoxybenzoësäureäthylester gefundenen ähnlich sind. Sehr interessant waren die Resultate der genaueren, mikroskopischen Untersuchung, welche Hr. Geheimrath Lehmann mit unseren Präparaten ausführte¹⁾. Die anisotrop flüssige Form des *p*-Azoxyzimmtsäureäthylesters krystallisirt in »polyëdrischen Krystallen mit gerundeten Kanten und Ecken, wahrscheinlich quadratische Säulen, zuweilen hemimorph zugeschärft durch eine steile Pyramide.« »Berühren sich zwei solche Krystalle, so fliessen sie sofort zu einem von einheitlicher Structur zusammen, falls sie ganz oder nahezu gleiche Orientirung haben. Anderenfalls können sie sich zu Zwillingen vereinigen«.

Nach vorläufiger Beobachtung haben die *p*-Azoxyzimmtsäureester die unten angegebenen Schmelzpunkte, die durch weitere Reinigung der Ester noch Aenderungen erfahren dürften. Die beiden Schmelz-

¹⁾ Ann. d. Physik 19, 1 und 22 [1906]; Chemiker-Zeit. 30, 1 [1906].

punkte der krystallinisch flüssigen Substanzen werden durch Verunreinigungen ebenso beeinflusst, wie jeder andere Schmelzpunkt einer gewöhnlichen Substanz, was R. Schenck¹⁾ zuerst nachgewiesen hat. Am stärksten wird durch Beimischungen der zweite, höhere Schmelzpunkt erniedrigt, welcher in diesem Falle auch durch die beim Erhitzen eintretende Zersetzung und Braunfärbung ungenau wird.

Schmelzpunkte der aliphatischen *p*-Azoxy-zimmtsäureester.
(uncorr.).

	1. Schmelzpunkt	2. Schmelzpunkt
Methyl	219—221°	254—257°
Aethyl	141°	247—249°
norm. Propyl	123°	240—243°
iso-Propyl	148—150°	184°
norm. Butyl	110—111°	214°
iso-Amyl	144°	184—186°
norm. Octyl	94°	175°
Cetyl	105°	139—141°
Allyl	124°	234—237°.

Abweichend von den aliphatischen Estern war bei dem Benzylester der *p*-Azoxyzimmtsäure keine krystallinische Flüssigkeit zu beobachten; der Ester schmilzt in der üblichen Weise bei 174—175°. Dagegen gaben der Essigesterrest und der Acetophenonrest trotz der chemischen Analogie von Benzyl $\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ mit $\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ wieder die anisotrope Flüssigkeit bezw. die beiden Schmelzpunkte:

p-Azoxyzimmtsäureester.

	1. Schmelzpunkt	2. Schmelzpunkt
Aryl-CO.O.CH ₂ .COOC ₆ H ₅ ²⁾	146—148°	233—235°
Aryl-CO.O.CH ₂ .COC ₆ H ₅ ²⁾	229—231°	238°

Hr. Geheimrath Lehmann hat mir indessen mitgetheilt, dass der Benzylester zusammen mit *p*-Azoxybenzoesäureäthylester Mischkrystalle bezw. Schichtkrystalle liefert, ein Zeichen, dass auch der Benzylester der *p*-Azoxyzimmtsäure unter geeigneten Bedingungen fließend krystallinisch werden kann.

Lagert man 2 Mol. Brom an den Azoxyzimmtsäureäthylester an, so entsteht unter Entfärbung das nur einfach, bei 162° schmelzende Tetrabromid. Zugleich mit der Farbe und der Kohlenstoffdoppelbindung wird auch die krystallinisch flüssige Phase vernichtet.

In Berücksichtigung der grossen physikalischen und chemischen Activität, welche ebensowohl den α -ungesättigten Säureestern wie den

¹⁾ Habilitationsschrift, Marburg 1897.

²⁾ Aus dem Silbersalz der Azoxyzimmtsäure und Bromessigester bezw. Bromacetophenon.

α -ungesättigten Ketonen eigen ist, habe ich mit R. Wilke auch ein α -ungesättigtes Azoxyketon, das *p*-Azoxy-benzalacetophenon dargestellt und geprüft. Die Probe fiel, wie zu erwarten, positiv aus: das Azoxyketon bildet eine direct zu beobachtende, krystallinische Flüssigkeit, welche innerhalb des kleinen Temperaturintervalls von 2—3 Graden besteht: 1. Schmp. 211°; 2. Schmp. 213° (uncorr.). Bei *p*-Azoxybenzophenon und *p*-Azoxybenzonitril wurde ein doppelter Schmelzpunkt nicht aufgefunden.

Die Thatsache, dass Alkyle und Acyle bei ihrer Einführung in Verbindungen zuweilen in gleicher Richtung wirksam sind¹⁾, führte zur Darstellung von mehreren anderen, krystallinisch flüssigen Substanzen, deren Activität offenbar durch den Azinstickstoff bezw. durch die Kohlenstoffdoppelbindung bedingt wird:

p-Acyloxy-benzalazine und *p*-Acetyloxy-zimmtsäure.

Von der *p* Methoxyzimmtsäure hat van Romburgh²⁾ als einer krystallinisch flüssigen Substanz berichtet. Anisaldazin ist von Franz³⁾, *p*-Aethoxybenzalazin von Gattermann³⁾ als krystallinisch flüssig erkannt worden. Gemeinschaftlich mit J. E. Hulme fand ich, dass man den Wasserstoff des *p*-Oxybenzalazins und der *p*-Oxyzimmtsäure auch durch Acyle ersetzen kann, um die an sich nur einfach schmelzenden Stammsubstanzen in doppelt schmelzende zu verwandeln:

<i>p</i> -Oxybenzalazin	Schmelzpunkt gegen 268° unter Zersetzung
<i>p</i> -Acetoxy-benzalazin	1. Schmp. 185°, 2. Schmp. 192°
<i>p</i> -Benzoyloxy-benzalazin	1. Schmp. 227°, 2. Schmp. gegen 290°
<i>p</i> Benzosulfonyloxy-benzalazin	Schmp. 167°
<i>p</i> -Carboxäthylloxy-benzalazin	Schmp. 170°

Von den angeführten Derivaten des *p*-Oxybenzalazins haben nur Acetyl- und Benzoyl-Verbindung einen doppelten Schmelzpunkt. Die *o*-Oxybenzalverbindungen, *o*-Methoxybenzalazin (Schmp. 143°) und *o*-Acetoxybenzalazin (Schmp. etwa 190°), welche aus Salicylaldehyd dargestellt wurden, und die entsprechenden Derivate des *m*-Oxybenzaldehyds zeigen die Erscheinung des doppelten Schmelzens nicht. Diese verschwindet auch bei Einführung sauerstoffhaltiger Reste in das Anisaldazin (Azin aus Piperonal, Schmp. 203°, Vanillin, Schmp. 176°, Acetylvanillin, Schmp. 158°, Veratrylaldehyd, Schmp.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1683 [1902].

²⁾ Verhandl. d. Akad. d. Wissensch. Amsterdam 1900.

³⁾ Diese Berichte 37, 3422 [1904]. Vergl. auch R. Schenck, Krystallinische Flüssigkeiten. loc. cit.

191⁰) oder bei Ersatz von OCH_3 durch NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und NO_2 (*p*-Aminobenzalazin, Schmp. ca. 248⁰, *p*-Dimethylaminobenzalazin, Schmp. 250—253⁰ unter Zersetzung, *p*-Nitrobenzalazin, Schmp. ca. 300⁰ unter Zersetzung). Nur beim *p*-Aminobenzalazin¹⁾ habe ich unter günstigen Bedingungen — die Substanz zersetzt sich beim Schmelzen — eine anisotrope Flüssigkeit beobachtet.

Dass die Acetyl-*p*-cumarsäure keinen scharfen Schmelzpunkt hat, ist seit langem bekannt (Schmp. gegen 195⁰). Die aus Wasser umkrystallisirte Säure schmilzt nach unseren Beobachtungen zwischen 200⁰ und 205⁰ (uncorr.) zur trüben Flüssigkeit. Lässt man die über den Schmelzpunkt erhitzte, klare Flüssigkeit erkalten, so verwandelt sich ein Theil in die anisotrope, doppelt brechende Flüssigkeit, besonders am Rande des Tropfens und in dünner Schicht sichtbar, während ein anderer Theil der klaren Flüssigkeit anscheinend in der gewöhnlichen Weise krystallinisch erstarrt zur festen Säure. Nach der Esterificirung der *p*-Methoxyzimmtsäure zum Methyl- und Aethyl-Ester²⁾ ist die anisotrop flüssige Phase nicht mehr bemerkbar.

Der Einfluss der Oxalkyle und Oxacycle mit dem der ungesättigten Gruppen N_2O , $\text{C}:\text{C}:\text{CO}$, $\text{C}:\text{N}:\text{N}:\text{C}$ entspricht der gänzlichen Umgestaltung zahlreicher ungesättigter Substanzen im chemischen Verhalten und in der Färbung durch den Eintritt von Oxalkyl oder auch nur durch Alkyl und Halogen. Das gelbe *p*-Oxybenzalazin wird durch Einführung der Acyle und Alkyle fast entfärbt (schwach gelb). Die Bildung der anisotropen Flüssigkeit geht somit hier parallel mit der Entfärbung. Dass oben der umgekehrte Fall beobachtet wurde, steht im Einklang mit der Erfahrung auf anderen Gebieten, wo eine bestimmte Aenderung der Constitution sowohl in der einen als auch in der entgegengesetzten Richtung zu wirken vermag³⁾. Einige wenig gefärbte Azine färben sich beim Erhitzen oder beim Umkrystallisiren dunkelgelb; mit Säuren geben sie gefärbte Additionsproducte⁴⁾.

In den von Gattermann⁵⁾ dargestellten Condensationsproducten des Benzidins mit Aldehyden erscheint die anisotrope Flüssigkeit bereits bei der Stammsubstanz, der Benzalverbindung, und bleibt bei vielen Substitutionsproducten (aus *p*-Toluylaldehyd, Anisaldehyd etc.) erhalten.

Die doppelt schmelzenden, krystallinisch flüssigen Substanzen, welche für Physik und Krystallographie mehr und mehr an Bedeutung gewinnen, verdienen von Seiten der Chemiker allgemein beachtet zu werden. Eine Beziehung zwischen dem Auftreten der anisotropen,

¹⁾ Walther und Kausch, Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 113 [1897].

²⁾ Ann. d. Chem. 294, 295.

³⁾ Ann. d. Chem. 341, 5 [1905].

⁴⁾ vergl. Ann. d. Chem. 341, 45 [1905]. ⁵⁾ Diese Berichte 37, 3423 [1904].

flüssigen Phase und der chemischen Constitution ist vorhanden. Falls es gelingen sollte, die Untersuchungsmethode zu verfeinern, wäre es möglich, dass die jetzt noch aussergewöhnliche Erscheinung des doppelten Schmelzens zur normalen wird für eine grössere Zahl von chemischen Verbindungen. Bis jetzt sind ausser den ölsäuren Salzen 35 krystallinisch flüssige Substanzen bekannt.

p-Azoxy-zimmtsäure

wurde aus *p*-Nitrozimmtsäure durch Reduction mit arsenigsaurem Alkali¹⁾ dargestellt. Man erwärmt eine Lösung von 10 g *p*-Nitrozimmtsäure, 12 g Arsenigsäureanhydrid und 17 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Wasser auf 70°, wobei die Lösung durch Ausscheidung des in Natronlauge schwer löslichen Natriumsalzes der Azoxyzimmtsäure fast erstarrt. Man bringt durch weiteres Erwärmen und durch Zusatz von Wasser das Salz in Lösung und fällt die freie Azoxyzimmtsäure in der Hitze mit verdünnter Salzsäure aus. Um die sehr feinpulvrige Säure zu reinigen, muss sie anhaltend mit Wasser decantirt und zuletzt noch auf dem Filter mit Wasser gewaschen werden. Erhalten 8.5 g; dunkel orangefarbenes Pulver; zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Säure ist inzwischen von C. Marie²⁾ auch durch elektrolytische Reduction aus *p*-Nitrozimmtsäure gewonnen worden.

Ester der *p*-Azoxyzimmtsäure.

Bei der Umsetzung des trocknen Silbersalzes³⁾ der Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod- oder Brom-Alkyl und der 3–6-fachen Menge Benzol auf dem Wasserbade reagiren die primären Halogenalkyle leicht, die secundären schwer und die tertiären überhaupt nicht unter Bildung von Estern. Isopropyljodid wurde ohne Lösungsmittel mit dem Silbersalz erhitzt. Aus Aceton oder Eisessig (Cetyl-ester) krystallisiren die Ester meist in goldgelben Nadeln. Besonders schön krystallisirt der *n*-Propylester in prismatischen Tafeln. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Ester orangeroth. Die Schmelzpunkte sind oben zusammengestellt.

o- und *p*-Nitrobenzylchlorid, ferner Aethylenchlorhydrin, Aethylenjodid und Methylenjodid gaben mit dem Silbersalz nicht die zu erwartenden Ester.

¹⁾ Loesner, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 565.

²⁾ Chem. Centralblatt 1905, II, 44.

³⁾ Darstellung vergl. Ann. d. Chem. 326, 334 [1903].

***p*-Azoxy-benzalacetophenon.**

9 g gepulvertes *p*-Nitrobenzalacetophenon wurden 6—8 Stunden mit einer wässrigen Lösung von 5.5 g Arsenigsäureanhydrid und 6.5 g Natriumhydroxyd gekocht. Das Keton färbt sich dabei bräunlich. Das Azoxyketon wird nach dem Auswaschen mit Wasser aus Benzol umkrystallisiert; orangegelbe, zugespitzte, kleine Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslich. Schmp. 211° und 213° (uncorr.).

$C_{30}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 78.6, H 4.8, N 6.1.

Gef. » 79.0, » 5.2, » 6.0.

***p*-Acetyl- und Benzoyl-Oxybenzalazin**

wurden durch Schütteln der alkalischen Lösung von *p*-Oxybenzalazin mit Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid dargestellt. Die Acetylverbindung gewinnt man auch aus Acetyl-*p*-oxybenzaldehyd und Hydrazin; sie krystallisiert aus Benzol in kleinen, gelblichen Tafeln. Die Benzoylverbindung krystallisiert aus Benzol oder einer Mischung von Benzol und Chloroform in Nadeln.

118. C. Paal und Erich Weidenkaff:**Ueber die Anwendung der Grignard'schen Reaction auf Aminosäureester.**

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. Februar 1906.)

Vor einiger Zeit berichteten wir¹⁾ über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Glykocoll ester, welche zur Darstellung eines neuen Diphenyloxäthylamins, $HO.C(C_6H_5)_2.CH_2.NH_2$, führte. Wir haben inzwischen eine Anzahl von Amino-Mono- und -Di-carbonsäureestern auf ihr Verhalten gegen das Grignard'sche Reagens mit dem erwarteten Erfolg geprüft und beabsichtigen, die Versuche auch noch weiter auszudehnen.

Veranlassung zu dieser kurzen Mittheilung giebt uns eine im Heft No. 1 der »Berichte« dieses Jahres erschienene Mittheilung von E. Süsskind²⁾ über »die Anwendung der Grignard'schen Reaction auf Chloressigsäureester«, in welcher die Darstellung des Diäthylaminomethyl-diäthyl-carbinols aus Diäthylamin und Chlormethyl-diäthylcarbinol, $ClCH_2.C(C_2H_5)_2.OH$, beschrieben wird. Letzte-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1686 [1905].

²⁾ Diese Berichte 39, 225 [1906].