

Studium der Hg-Verbindungen als diagnostisches Mittel zur Erforschung der Natur der Wasserstoffverbindungen häufig von Interesse. — Wir werden nach denselben Gesichtspunkten und Methoden noch andere Hg-Verbindungen untersuchen und die Resultate im Zusammenhang später an anderer Stelle mittheilen.

209. W. Autenrieth und K. Wolff: Zur Kenntniss des Trimethylenmercaptans und der Trimethylenedisulfone.

[Mittheilung aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i/B.]

(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Von den zweiwerthigen Mercaptanen ist bisher nur das Aethylenmercaptan wiederholt dargestellt und von Victor Meyer¹⁾, sowie von H. Fasbender²⁾ eingehender untersucht worden. Das Methylenmercaptan, $\text{CH}_2(\text{SH}_2)$, scheint ebenso wenig wie das Methylenglykol im freien Zustande zu existiren, wohl aber sind Aether desselben, wie $\text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ erhalten worden. — Seit einiger Zeit mit einer Untersuchung über cyclische schwefelhaltige Verbindungen beschäftigt, schien uns das Trimethylenmercaptan die geeignete Substanz zu sein, welche durch entsprechende Condensationen zu den gewünschten Körpern führen musste. Wir haben dieses Mercaptan in der letzten Zeit wiederholt in grösserer Menge in Händen gehabt, dasselbe näher untersucht, und einige neue Abkömmlinge von demselben dargestellt, über die wir im Folgenden kurz berichten wollen. — Hagelberg³⁾ hat das Trimethylenmercaptan zuerst dargestellt und gelegentlich seiner Untersuchungen über Rhodanverbindungen kurz erwähnt; es wurde von ihm bei der Reduction des Trimethylenrhodanids, $\text{NC} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN}$, mit Zink und Salzsäure erhalten. Von diesem Verfahren der Darstellung des Trimethylenmercaptans haben wir abgesehen, weil dem Ausgangsmaterial höchst unangenehme physiologische Wirkungen zukommen. Nach Hagelberg (l. c.) soll nämlich das Trimethylenrhodanid zum Niesen reizen, auf der Haut heftiges Brennen und selbst Entzündungen hervorrufen. Aus diesem Grunde wurde von uns der übliche Weg zur Gewinnung der Mercaptane eingeschlagen und Trimethylenbromid mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Reaction gebracht. Bei dem ersten Versuch wurde nach dem von Fasbender⁴⁾ für die Darstellung des Aethylenmercaptans gegebenen Verfahren gearbeitet, das Destillat mit frisch gefälltem Bleihydroxyd

¹⁾ Diese Berichte 19, 3264.

²⁾ Diese Berichte 20, 461.

³⁾ Diese Berichte 53, 1083.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 261.

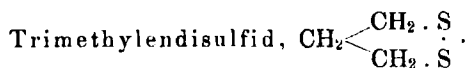
vollständig ausgefällt, das gebildete und ausgewaschene Bleimercaptid mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Mercaptan schliesslich im Wasserdampfstrom wieder abdestillirt. Nach dieser umständlichen und zeitraubenden Methode wurde zwar ein reines Product erhalten, aber in sehr schlechter Ausbeute. Bei einer Substanz, die einen solch' widerlichen Geruch zeigt, wie das Trimethylenmercaptan, schien es angezeigt zu sein, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches möglichst rasch zum Ziele führt. Nach verschiedenen orientirenden Versuchen wurde in der folgenden Weise gearbeitet, wobei das Trimethylenmercaptan zu etwa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten wurde. Man löst 90 g fein gepulvertes Aetzkali unter Erwärmen in 300 ccm Alkohol auf, filtrirt die kleine Menge von Kaliumcarbonat, welche sich hierbei stets ausscheidet, ab und sättigt das Filtrat, Anfangs unter Eiskühlung, gut mit Schwefelwasserstoff. Diese Lösung bringt man in einen geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler in Verbindung steht und fügt dann in kleinen Portionen und unter kräftigem Umschütteln 100 g Trimethylenbromid hinzu. Hierbei tritt eine ziemlich heftige Reaction ein, der Alkohol kommt zum Sieden und gleichzeitig wird reichlich Bromkalium ausgeschieden. Ist alles Trimethylenbromid eingetragen, so erhitzt man den Kolben noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, um die Reaction zu Ende zu führen, und giesst den Inhalt in viel Wasser; nach einigem Stehen scheidet sich die grösste Menge des entstandenen Trimethylenmercaptans am Boden des Gefässes als ein farbloses Oel ab, welches im Scheidetrichter getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen wird; die zwischen 167° und 172° übergehende Fraction besteht fast nur aus Trimethylenmercaptan. Für die meisten Versuche, besonders für die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Condensationen, ist dieses Präparat rein genug. Will man ein ganz reines Product darstellen, so destillirt man nochmals und sammelt den zwischen 169° und 171° übergehenden Antheil für sich auf. In der erst erhaltenen, wässrigen, milchig aussehenden Flüssigkeit sind immer noch einige Gramm Mercaptan gelöst bzw. suspendirt, welche man zweckmässig mit Aether ausschüttelt. Das reine Trimethylenmercaptan stellt ein farbloses, wasserhelles, widerlich riechendes Oel dar, welches das Licht stark bricht, bei 169—170° unzersetzt destillirt und auch mit Wasserdämpfen leicht übergeht; in Wasser gegossen, sinkt es unter, ohne sich darin erheblich zu lösen; mit Alkohol, Aether, Chloroform, sowie Benzol lässt sich das Trimethylenmercaptan in jedem Verhältniss mischen. Von wässriger Kali- oder Natron-Lauge wird es leicht zu den entsprechenden Mercaptiden gelöst. Von seinen Salzen ist besonders das Bleimercaptid, $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2.\text{S} \\ \text{CH}_2.\text{S} \end{smallmatrix} > \text{Pb}$, bemerkenswerth. Zur Darstellung desselben versetzt man die alko-

holische Lösung des Trimethylenmercaptans mit einer gleichfalls alkoholischen Bleiacetatlösung im Ueberschuss, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht successive mit Wasser, Alkohol, sowie Aether aus und trocknet im Exsiccator.

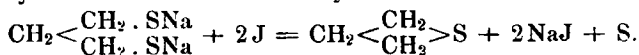
0.2157 g Sbst.: 0.2467 g SO_4Pb .

$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2\text{Pb}$. Ber. Pb 66.13. Gef. Pb 65.56.

Das Bleisalz des Trimethylenmercaptans bildet ein citronengelbes, amorphes Pulver, das in Wasser und Alkohol vollkommen unlöslich ist.



Wie alle Mercaptane lässt sich auch das Trimethylenmercaptan durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel, wie Jod, Brom, Wasserstoffsuperoxyd, Ferricyankalium, Eisenchlorid etc., zu einem Disulfid oxydiren. Bei den ersten Versuchen haben wir die Lösung des Mercaptans in wässriger Natronlauge mit Jod oxydirt; die stark verdünnte alkalische Lösung desselben wird so lange mit Jodjodkaliumlösung versetzt, als noch Entfärbung eintritt, wobei ein reichlicher, flockiger, weisser Niederschlag gefällt wird, der nur zum geringen Theil aus dem Disulfid besteht; derselbe wird nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gut ausgewaschen, getrocknet, dann mit Benzol ausgekocht; nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Niederschlags geht dabei in Lösung. Beim Eindunsten der Benzollösung scheidet sich ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus, welches erst bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol reines Disulfid liefert; dasselbe wird in Folge dessen bei dieser Reaction immer nur in geringer Menge erhalten. Ohne Zweifel findet nicht nur einfache Oxydation des Mercaptans zu Disulfid statt, sondern es verlaufen auch noch nebenbei andere Processe; vielleicht entsteht das Trimethylenmonosulfid oder ein Polymeres desselben:



Der weisse, amorphe Rückstand, der beim Auskochen des Reactionsproductes mit Benzol bleibt und stark schwefelhaltig ist, scheint aus einem derartigen Polysulfid zu bestehen.

Weit besser ist die Ausbeute an Disulfid, wenn man das Trimethylenmercaptan (1 Mol.-Gew.) in Chloroformlösung mit Brom (2 Atom.-Gew.), das ebenfalls in Chloroform gelöst ist, in Reaction treten lässt. Bringt man die beiden Chloroformlösungen zusammen, so findet sofort Entfärbung des Broms statt und gleichzeitig entweicht Bromwasserstoff in Strömen. Allmählich scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches nach dem obigen Verfahren das reine Disulfid liefert.

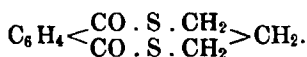
$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2$. Ber. C 33.96, H 5.66, S 60.38.

Gef. » 33.12, » 5.82, » 59.56.

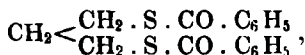
Das erhaltene Trimethylenedisulfid ist ohne Zweifel identisch mit der von Hagelberg (l. c.) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Trimethylenrhodanid erhaltenen Substanz; es stellt ein schneeweisses, mikrokristallinisches Pulver dar, das unscharf bei 75° schmilzt und in Wasser, Alkohol, sowie Aether ganz unlöslich ist; von heissem Chloroform und Benzol wird es reichlich gelöst. Beim Erwärmen mit Salzsäure und Zinnfolie, also mit Wasserstoff in statu nascendi, erfolgt Reduction zum Trimethylenmercaptan; ein mit Bleiacetatlösung befeuchteter Papierstreifen, welcher über das Entwicklungsgefäss gehalten wird, färbt sich durch das entstandene Mercaptan intensiv gelb.

Sehr wahrscheinlich kommt dem Disulfid die doppelte Molekulargrösse zu, sodass es als ein Ditrिमethylene-tetrasulfid, $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$, aufgefasst werden muss. Die Löslichkeit der Substanz in Naphthalin ist aber eine so geringe, dass aus der Bestimmung des Erstarrungspunktes der Naphthalinlösung die Molekulargrösse nicht bestimmt werden konnte.

Phtalsäuredithiotrimethylenester,



Ester des Trimethylenmercaptans lassen sich mit Hilfe von Säureanhydriden oder Säurechloriden leicht darstellen; auch die bekannte Schotten-Baumann'sche Methode der Benzoylirung, welche bei Mercaptanen unseres Wissens noch nicht erprobt wurde, lässt sich auf das Trimethylenmercaptan übertragen. Schüttelt man die Lösung des Trimethylenmercaptans in überschüssiger 10-procentiger Natronlauge mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid, so scheidet sich der Dibenzoësäuredithiotrimethylenester,



als ein farbloses Oel aus. Diese nicht krystallisirende Substanz wurde nicht weiter untersucht. — Grösseres Interesse bot der cyclische, schön krystallisirende Ester, welcher mit Phtalsäureanhydrid erhalten wurde. Aequivalente Mengen von fein zerriebenem Phtalsäureanhydrid und Trimethylenmercaptan werden in einem Kölbchen gelinde so lange erhitzt, bis alles Anhydrid in Lösung gegangen ist, dann wird wenig Chlorzink zugefügt und wieder erwärmt; unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und starkem Aufschäumen tritt hierbei Condensation ein. Das erhaltene Reactionsproduct wird zuerst mit Wasser ausgekocht, dann mit wenig ammoniakhaltigem Wasser nachgewaschen, damit etwa noch anhaftendes basisches Zinksalz vollständig in Lösung geht,

und schliesslich aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man den Ester in glänzenden Prismen, die bei 150—151° schmelzen.

0.123 g Sbst.: 0.2482 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

0.1 g Sbst.: 0.194 g SO₄Ba.

C₁₁H₁₀S₂O₂. Ber. C 55.46, H 4.20, S 26.89.

Gef. » 55.03, » 4.40, » 26.64.

Der Phthalsäuredithiotrimethylenester ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird derselbe leicht verseift.

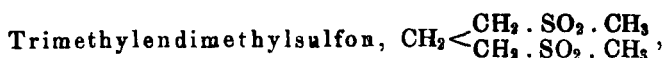
Trimethylenedisulfone, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \end{matrix}$.

Das Trimethylenmercaptan lässt sich in der üblichen Weise leicht alkyliren, indem Thioäther entstehen, welche sich mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (10-proc.) zu Disulfonen von der allgemeinen Formel $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \end{matrix}$ oxydiren lassen. Die Alkylierung des Trimethylenmercaptans vollzieht sich schon in der Kälte. Man löst die entsprechende Menge Natrium (2 Atom-Gew.) in absolutem Alkohol auf, fügt das Trimethylenmercaptan (1 Mol.-Gew.) hinzu, dann in kleinen Portionen das betreffende Halogenalkyl. Sofort tritt Reaction ein, indem unter Erwärmung Halogen-natrium reichlich ausgeschieden wird. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man noch einige Minuten auf dem Wasserbad und giesst dann den Inhalt des Kolbens in viel Wasser, wobei der gebildete Thioäther meist als ein Oel ausgefällt wird, welches man mit Aether ausschüttelt. Dieser hinterlässt beim Abdestilliren auf dem Wasserbad den Thioäther, der zur Reindarstellung der Destillation im Vacuum unterworfen wird. Bei der Oxydation dieser Trimethylenedithioäther in der angegebenen Weise entstehen in recht befriedigender Menge die entsprechenden Trimethylenedisulfone; es sind dies schön krystallisirende Stoffe, welche gegen Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat oder Salpetersäure, wie auch gegen Brom, durchaus beständig sind. Zur Darstellung dieser Disulfone kann das Oel, welches beim Abdestilliren des Aethers bleibt, direct verwendet werden; eine Reindarstellung des Thioäthers ist nicht nöthig.

Trimethylen dimethylsulfid, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$,

wird nach den obigen Angaben mit Hülfe von Methyljodid als ein farbloses, sulfidartig riechendes Oel erhalten, welches bei der Oxy-

ation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung mit guter Ausbeute das



liefert. Man erhitzt nach beendeter Oxydation zum Sieden, filtrirt ab, kocht den Braunstein nochmals mit Wasser aus und engt die Filtrate auf ein kleines Volum ein. Beim Erkalten scheidet sich die grösste Menge des Disulfons aus, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser in feinen Nadelchen erhalten wird.

0.2264 g Stbst.: 0.2188 g CO_2 , 0.1248 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. C 30.00, H 6.00.

Gef. » 29.97, » 6.12.

Trimethyldimethylsulfon schmilzt bei 155° , ist in kaltem Wasser nur wenig, in heissem Wasser sowie in Alkohol ziemlich leicht löslich. Es ist ferner in Aether und in Chloroform, wie alle im Folgenden beschriebenen Trimethyldisulfone, so gut wie unlöslich.



entsteht in quantitativer Menge bei der Oxydation des aus Trimethylenmercaptid und Aethyljodid leicht erhältlichen Trimethylen-diäthylsulfids, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, eines farblosen Oeles, mit Permanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure. Das Disulfon findet sich dann reichlich in dem abgesaugten Braunstein vor, aus dem es durch Auskochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol gewonnen wird. In der vom Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit sind nur geringe Mengen des Disulfons gelöst.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. C 36.84, H 7.01.

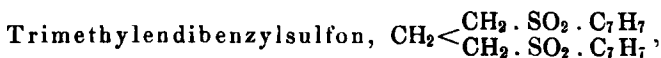
Gef. » 36.38, » 7.32.

Das Trimethyldiäthylsulfon krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in stark glänzenden Blättchen, die bei 184° schmelzen und sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser jedoch ziemlich leicht lösen. Es ist ferner löslich in siedendem Alkohol; von Aether, Chloroform, Benzol und kaltem Alkohol wird es nur in Spuren aufgenommen. In heisser Kali- oder Natron-Lauge löst sich das Disulfon auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder unverändert aus. Bemerkenswerth ist, dass dieses Disulfon, welches sonst in Blättchen krystallisirt, aus sehr verdünnten wässrigen Lösungen in feinen, seidenglänzenden Nadelchen erhalten wird.



Benzylchlorid reagirt äusserst leicht mit dem Natriumsalz des Trimethylenmercaptans, indem in berechneter Menge das Trimethylen-

dibenzylsulfid entsteht; dasselbe destillirt bei einem Druck von 8—9 mm zwischen 218—221° nahezu unzersetzt über und wird hierbei als ein farbloses, aromatisch riechendes Oel erhalten. Oxydirt in der angegebenen Weise, liefert es das



welches aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirt.

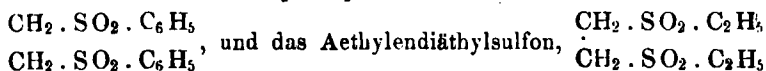
0.2304 g Sbst.: 0.4902 g CO₂, 0.1206 g H₂O.

C₁₇H₂₀S₂O₄. Ber. C 57.95, H 5.70.

Gef. » 58.02, » 5.81.

Dieses Disulfon schmilzt bei 189° und ist in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig löslich; sonst verhält es sich gegen Lösungsmittel, wie die bereits beschriebenen Trimethyldisulfone.

Die Trimethyldisulfone vom Typus $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{R} \end{matrix}$ beanspruchen ein gewisses Interesse und sind deshalb auch von uns dargestellt worden, weil an denselben die sog. »Stuffer'schen Verseifungsregel«¹⁾ der Sulfone auf ihre Richtigkeit geprüft werden konnte. Nach Stuffer sind alle diejenigen Disulfone, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen Sulfongruppen sich befinden, durch fixes Alkali verseifbar. So verhalten sich die von R. Otto und Damköhler²⁾ dargestellten Aethyldisulfone von der allgemeinen Formel $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{R}$ wie das Aethyldiphenylsulfon,



Die im Vorhergehenden beschriebenen Trimethyldisulfone, welche dieser Forderung für ihre Verseifbarkeit nicht entsprechen, mussten demnach gegen Alkali beständig sein. Der Versuch hat in der That dieser Voraussetzung und somit der Stuffer'schen Regel vollkommen entsprochen. Bei dem ersten Versuch wurde 1 g des Trimethyldimethylsulfons mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge 12 Stdn. lang unter Rückfluss erhitzt; nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurden zum Zurücktitriren der Lauge 99.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Oxalsäure verbraucht. Ferner konnte durch Eindampfen dieser Lösung und Krystallisirenlassen das Ausgangsmaterial fast vollständig wiedergewonnen werden. Bei einem weiteren Versuche wurde 1 g desselben Disulfons mit 50 ccm Normal-Kalilauge die gleiche Zeit unter Rückfluss erhitzt. Diesmal wurden von der Normalsäure beim Zurück-

¹⁾ Diese Berichte 26, 1125.

²⁾ Jouru. f. prakt. Chem. 30 (2), 171, 321.

titriren der Kalilauge 49.9 ccm gebunden; ebenso konnte das Ausgangsmaterial wieder gewonnen werden. In der gleichen Weise verliefen die Versuche, welche mit dem Trimethyldibenzylsulfon ausgeführt wurden. In vollkommener Uebereinstimmung mit der Stuffer'schen Regel werden somit die Trimethyldisulfone, $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \end{smallmatrix}$, durch Erhitzen mit Alkali nicht verseift.

Durch dieses Verhalten unterscheiden sie sich wesentlich von ihren niedrigeren Homologen, den Aethyldisulfonen vom Typus $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R}$

$\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R}$

Freiburg i. Br. April 1899.

210. W. Autenrieth und K. Wolff: Ueber cyclische Disulfide und Disulfone.

[Mittheilung aus der medic. Abtheilung des Univ.-Labor. zu Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen in grosser Zahl und Mannigfaltigkeit bekannt geworden sind, ist die Zahl der Substanzen, welche ausser Kohlenstoff noch Schwefel im Ringe enthalten, eine verhältnissmässig geringe. Lange Zeit ist das von Victor Meyer entdeckte Thiophen fast der einzige Repräsentant von schwefelhaltigen heterocyclischen Verbindungen gewesen. 'Später hat E. Baumann¹⁾ mit seinen Schülern, besonders mit E. Fromm, gefunden, dass die aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff erhältlichen Trithioaldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe schwefelhaltige cyclische Verbindungen darstellen, welche je 3 Kohlenstoff- und 3 Schwefel-Atome im Ringsystem enthalten. Schon früher hatte Wislicenus²⁾ aus Aceton und Phosphortrisulfid ein geschwefeltes Aceton erhalten, welchem nach der Bestimmung der Dampfdichte die doppelte Molekulargrösse zukommt und das somit als Duplosulfacetone angesehen werden muss. — W. Autenrieth³⁾ hat aus dieser Substanz durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure das viergliedrige Disulfon, $\text{CH}_3 > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, dargestellt und dasselbe als Tetramethyldimethyldisulfon bezeichnet.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2600; 23, 60, 69.

²⁾ Zeitschrift f. Chem. 1869, 324.

³⁾ Diese Berichte 20, 375.