

0.1304 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 1.0740 g Sbst.: 33.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{HCl}$ . — 0.5100 g Sbst.:  
0.1256 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.9202 g Sbst.: 29.03 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{HCl}$ .

$[\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_3]\text{H}_6(\text{NH}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (947.9).

Ber. Fe 17.67, C 37.98, H 4.47,  $\text{NH}_3$  5.39,

Gef. » 17.60, 17.54, 17.49, 17.23, » 37.57, » 4.59, » 5.22, 5.23, 5.37.

Tübingen, Chem. Laborat. der Universität, Juli 1914.

### 398. L. Rügheimer: Über die bei der Einwirkung primärer Amine auf 1,3-Diketone sich bildenden Körper.

(Eingegangen am 8. Oktober 1914.)

Vor einiger Zeit berichteten Rügheimer und G. Ritter<sup>1)</sup> über einen bei der Einwirkung von Benzylamin auf Acetyl-aceton sich bildenden,  $[\beta\text{-Benzylimino-propyl}]\text{-methyl-keton}$  genannten Körper. In Betreff der Frage des Vorliegens der Keto-,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$ , oder Enolform,  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}:\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_3$ , wurde auf Grund eingehender Untersuchungen geschlossen, daß beim Gleichgewichtszustand letztere jedenfalls zum Teil, ja vermutlich zum großen Teil vorhanden ist, wenngleich dem Körper acide Natur abgeht. Da es nach den bis dahin vorliegenden Arbeiten zweifelhaft sein mußte, ob den analog unter Verwendung von rein aliphatischen Aminen entstehenden Körpern eine entsprechende Konstitution zu erteilen war, so habe ich zunächst die Untersuchung nach dieser Richtung hin weitergeführt. Es wurden zwei Körper in deren Kreis gezogen, die bereits vor längerer Zeit von A. und C. Combes durch Einwirkung von Äthylamin<sup>2)</sup>, bzw. Äthylendiamin<sup>3)</sup> auf Acetyl-aceton erhalten wurden. 1 Mol. Äthylamin bildet mit 1 Mol. Acetylaceton, ganz wie das Benzylamin, einen Körper unter Austritt von 1 Mol. Wasser, das Äthylendiamin mit 2 Mol. des Ketons einen solchen unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser.

Wir haben aus unseren Untersuchungen für den Körper aus Benzylamin auf die oben gegebene Iminformel geschlossen; die Entdecker jener Körper bevorzugen für diese die Aminformel, also z. B. für das Produkt aus Äthylamin das Schema  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5):\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$ . Auf diesen Punkt sei zunächst näher eingegangen. Als Stütze dient die Tatsache, daß auch Diäthylamin,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , auf

<sup>1)</sup> B. 45, 1332 [1912].

<sup>2)</sup> Bl. [3], 7, 778.

<sup>3)</sup> C. r. 108, I, 1252 [1889]; Bl. [3], 7, 788 [1892].

Acetylaceton unter Wasserabspaltung einwirkt, also unter Bildung eines Körpers  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Nach meinem Befund ist die Enolform auch bei den in Frage kommenden Körpern nachzuweisen. Die alkoholischen Lösungen geben mit Eisenchlorid Färbungen und derjenige aus Äthylamin liefert zudem mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Reaktion ein Benzoylderivat, das sich durch seine leichte Verseifbarkeit als O-Derivat charakterisiert. Für die enolisierten Anteile kann die Aminform nicht wohl in Frage kommen. Nun könnte diese Form ja in gewisser Menge als tautomer beim Gleichgewichtszustand vorhanden sein. Aber auch das ist unwahrscheinlich. Sie würde dann wohl den Chlorhydraten zugrunde liegen, welche die genannten Forscher aus einigen dieser Körper darstellen konnten, was aber mit der leichten Zersetzlichkeit unter Wiederabgabe der Säure kaum zu vereinbaren ist.

Übrigens nicht für alle aus primären Aminen und derartigen 1,3-Diketonen sich bildenden Körper nehmen die HHrn. Combes die Aminformel an. Für die aus Methylacetylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , entstehenden, auf welches Diäthylamin nicht reagiert, bevorzugen sie aus diesem und anderen Gründen, auf die hier nicht eingegangen werden soll, wieder die Iminformel. Sie nehmen an, dieser Unterschied sei auf die weit größere Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im Acetylaceton im Vergleich mit dem noch in dem Rest  $\text{CH}(\text{CH}_3)$  verbliebenen zurückzuführen.

Ein Weiteres ist hier noch der Erörterung zu unterziehen. A. und C. Combes schreiben den Körpern außer schwach basischen auch noch saure Eigenschaften zu. Es gelingt ihnen durch Behandeln der wäßrigen Lösung des Körpers aus Äthylendiamin und Acetylaceton mit Kupferacetat ein Kupfersalz darzustellen. Nach meinem Befund verhalten sich die Körper dagegen ganz wie Basen, wie aus Folgendem hervorgeht: Verschafft man sich eine einigermaßen konzentrierte Lösung des Körpers aus Äthylamin oder Äthylendiamin in Wasser und versetzt allmählich mit konzentrierter Natronlauge (1:4), so scheidet sich in beiden Fällen bald ein Öl ab. Setzt man mehr Lauge hinzu und schüttelt das den Körper aus Äthylendiamin enthaltende Gefäß, so wird die Ausscheidung fest. In beiden Fällen kann sie durch Äther aufgenommen werden. Trennt man in letzterem Falle die ätherische Lösung sorgfältig ab und läßt verdunsten, so hinterbleibt eine krystallisierte Ausscheidung, deren Schmelzpunkt und Verhalten zu Eisenchlorid zeigt, daß man das Ausgangsmaterial zurückerhalten hat. In dem Combes'schen Kupfersalz liegt vermutlich eine komplexe Verbindung vor. Jedenfalls geht aus dem Obigen unzweifelhaft hervor, daß die Körper acide Eigenschaften nicht besitzen.

Auf Grund des gleichen Befundes bei dem Produkt aus Benzylamin und Acetylaceton trotz vorhandener Enolisation habe ich seinerzeit (a. a. O. S. 1334, Abs. 3) einen Schluß gezogen, der jetzt eine für die Diskussion bequemere Form erhalten und daran anschließend durch Tatsachen weiter gestützt werden soll.

Es sind zwei Arten von Enolisation bei Körpern, welche wie die 1.3-Diketone die Kette  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\wedge}{\text{C}}$  enthalten, zu unterscheiden. Erfolgt dieselbe durch Hinzutritt von Sauerstoff (oder einer negativen Gruppe) in doppelter Bindung an das mit  $\wedge$  bezeichnete Kohlenstoffatom, so haben wir die länger bekannte Art vor uns, die ich kurz als Enolisation durch negative  $\beta$ -Influenz bezeichnen will. Eine solche durch positive  $\beta$ -Influenz liegt nun in den untersuchten Körpern vor, die durch Sättigen jenes Kohlenstoffatoms durch den Basenrest RN: in doppelter Bindung entstehen.

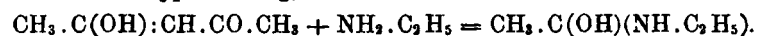
Im Falle positiver Influenz wird man ein Zurückgehen der Enolisation bei Negativierung der enolisierend wirkenden Gruppe erwarten dürfen. Das ist nun in der Tat der Fall. — Löst man das Dichlorhydrat des Körpers aus Äthylendiamin und Acetylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , durch Schütteln mit absolutem Alkohol und führt in die Lösung mit Hilfe eines Glasstabes eine Spur wäßriger Eisenchloridlösung ein, so erscheint in der Umgebung des Glasstabes eine Rotfärbung, die aber beim Umrühren vollständig verschwindet. Jene Färbung ist offenbar die Folge spurenweiser hydrolytischer Spaltung da, wo die Lösung wäßrig wird. In der Tat tritt die Färbung nicht auf, wenn man alkoholisches Eisenchlorid einführt. Durch den Hinzutritt der zwei Moleküle Chlorwasserstoff an die Stickstoffatome wird also die Enolisation so weit zurückgedrängt, daß Färbung mit Eisenchlorid nicht mehr erfolgt. Dabei hat aber im übrigen keine strukturelle Änderung des Moleküls stattgefunden. Durch allmähliches Zufügen von alkoholischem Ammoniak zu jener Lösung gelingt es leicht, eine der Färbung der Ausgangsbasis vollständig gleichende zu erzielen. Auch in Substanz kann die Base unschwer isoliert werden. Man gibt in einen Scheidetrichter eine nicht zu verdünnte Natronlauge, überschichtet mit nicht zu wenig Äther und schüttelt, nachdem man das trockne Chlorhydrat eingetragen, bis zur Lösung. Die in dem Äther aufgenommene Base konnte durch Schmelzpunkt und Verhalten zu Eisenchlorid identifiziert werden. Auch ist der dem Chlorhydrat zugrunde liegenden Base die Eigenschaft verblieben, welche für die ganze Klasse charakteristisch ist, bei Gegenwart von Wasser durch Säuren leicht wieder in die Komponenten zu zerfallen. Es genügte die geringe Menge Wasser, die der absolute

Alkohol einer mit solchem behufs Lösung zusammengebrachten Probe des Salzes in einem mit Glasstopfen versehenen Gefäße über Nacht angezogen hatte, den Zerfall kleiner Mengen in Äthylendiamin-chlorhydrat und Acetylaceton bereits merklich zu machen.

Es mögen hier, bevor ich mich den experimentellen Befunden, soweit sie nicht schon oben gegeben, zuwende, noch einige Worte über den Bildungsmechanismus der behandelten Körperklasse aus den Komponenten beigefügt werden. Mir scheinen die Untersuchungen von A. und C. Combes (a. a. O.) über das Verhalten der Aminbasen gegen Acetylaceton und dessen Methyl-derivate wenigstens bis zu einem gewissen Grade einen Einblick zu bieten.

Ammoniak und die primären Amine wirken auf Acetylaceton in oben erörterter Weise. Auch Diäthylamin,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , wirkt, wie bereits erwähnt, unter Wasserabspaltung, dagegen nicht — im Gegensatz zu Anilin — Methyl-anilin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ , und diesem schließt sich, wie ich <sup>1)</sup> feststellen konnte, auch das Methyl-benzylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ , an. Mit Methyl-acetylaceton,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , reagieren Ammoniak und primäre Amine, dagegen nicht Diäthylamin. Auf Dimethyl-acetylaceton,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , wirkt Ammoniak nicht.

Dieses Verhalten läßt vermuten, daß die erste Phase des Eintrittes des Amins in das Diketon nicht in einer Addition an die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung, sondern an die Enolform besteht:



Die Enolisation wird durch vorangehende Salzbildung begünstigt, wie denn vielfach eine solche konstatiert werden konnte; möglich auch, daß die Addition an das Salz erfolgt. Es läßt sich einsehen, daß die stärker aciden Diketone der Reaktion zugänglicher sind, insofern ist die Beweglichkeit der Wasserstoffatome von Bedeutung. Aber offenbar sind auch andere Faktoren, vermutlich sterischer Art, von Einfluß, wie namentlich aus dem verschiedenen Verhalten von Diäthylamin und Benzyl-methylamin gegen Acetylaceton hervorgeht.

Acetyl-aceton und Äthylamin, [ $\beta$ -Äthylimino-propyl]-methyl-ke-ton,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , resp.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ .

A. und C. Combes (a. a. O.) leiteten gasförmiges Äthylamin in Acetylaceton; wir <sup>2)</sup> haben die Körper in flüssiger Form zur Reaktion

<sup>1)</sup> B. 45, 1333 [1912].

<sup>2)</sup> Zu Beginn dieser Untersuchungen hat mir Hr. stud. A. Neumann in dankenswerter Weise Hilfe geleistet.

gebracht. Sie wurden durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt und das Äthylamin (10 Tle.) allmählich zu dem in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindlichen Acetylaceton (21 Tle.) durch den Kühler gegeben. Die zuerst sehr heftige Reaktion wird später mäßiger. Die Masse blieb hierauf längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, wurde sodann eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, um schließlich der fraktionierten Destillation unterworfen zu werden. — Den Angaben der HHrn. Combes ist hinzuzufügen, daß die Lösungen des Körpers — für diese Reaktion wurden in der Regel solche in absolutem Alkohol benutzt — mit einer Spur Eisenchlorid eine blutrote Färbung annehmen. Verhalten der wäßrigen Lösung beim Einbringen von Alkali s. oben.

o-Benzoylderivat,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ . Das nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren dargestellte Benzoylderivat wurde in Form eines Öls erhalten und zunächst durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum zu reinigen versucht. Da diese sich jedoch durch lästiges Schäumen des Produktes unbequem gestaltete und zudem die Möglichkeit einer molekularen Umlagerung durch das Erhitzen nicht ausgeschlossen war, so wurde von einer Reindarstellung abgesehen. Nachdem man sich durch die Analyse einer Fraktion überzeugt hatte, daß zweifellos ein Benzoylderivat gebildet worden, ging man bei einer Neudarstellung so vor, daß jedenfalls freie Benzoesäure als Verunreinigung ausgeschlossen war und deren Entstehung beim Behandeln mit verdünntem Alkali einen Rückschluß auf die Konstitution gestattete.

Auf 6.1 g frisch destilliertes Benzoylchlorid verwandte man 7 g des Äthylimin-Körpers, also einen wesentlichen Überschuß, und als Alkalilösung eine solche von 5 Tln. Kalihydrat zu 100 ccm. Dem zu benzylierenden Körper wurden 10 ccm Wasser hinzugefügt und sodann unter Schütteln abwechselnd Kalilauge und Benzoylchlorid eingetragen, wobei dafür gesorgt wurde, daß die Flüssigkeit möglichst stets alkalisch blieb. Der wässrige Teil reagierte schließlich ziemlich stark alkalisch und wurde kräftig mit dem abgeschiedenen Öl geschüttelt. Es wurde das gleiche Volumen Wasser hinzugefügt, nach erneutem kräftigem Schütteln der größte Teil der wäßrigen Schicht entfernt. Nachdem in der gleichen Weise mehrfach mit Wasser gewaschen worden war, wurde das Öl in Äther aufgenommen, nach sorgfältigem Abtrennen des Wassers das Lösungsmittel abdestilliert und hierauf durch Absaugen möglichst entfernt. Der Rückstand gab mit Eisenchlorid noch Rotfärbung.

Die verbliebenen 4.1 g des Öls wurden mit einer Alkalilösung, hergestellt durch Mischen von 90 g Alkohol mit einer Lösung von 5 g Stangenalkali in 10 ccm Wasser, zusammengebracht und blieben damit 40 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das hierauf mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierte Gemisch wurde nach Entfernung des Alkohols durch Abdampfen auf dem Wasserbade auf Benzoesäure verarbeitet. Es wurden 1.75 g erhalten; berechnet für 4.1 g Benzoylderivat werden 2.15 g.

*p*-Nitrobenzoyl-Derivat,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ .

Der Reinheitsgrad des Benzoylderivates, wie es erhalten wurde, genügte nicht der an eine *O*-Verbindung zu stellenden Forderung, daß Eisenchlorid mit ihr nicht mehr unter Färbung reagiere. Es wurde daher auf dem gleichen Wege noch eine kleinere Menge eines analogen Körpers hergestellt, dessen fester Aggregatzustand leichter eine vollständige Reinigung gestattete. Statt des Benzoylchlorids verwandte ich dessen *p*-Nitroderivat für die Reaktion. Ich verfuhr im übrigen etwa ebenso, nur löste ich das feste Chlorid der Bequemlichkeit des Eintragens wegen und um es während der Reaktion in feinerer Verteilung gegenwärtig zu haben, in wenig trockenem, reinem Aceton.

Das Rohprodukt bildete ein zähes Öl. Seine ätherische Lösung wurde in einer Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nachdem die sich bildenden Krystalle durch Aufstreichen auf Ton von anhaftendem Öl befreit sind, werden sie am besten aus heißem Äther event. mehrfach umkrystallisiert. Man erhält große, meist tafelförmige Krystalle, die in Alkohol leicht löslich sind, ziemlich, wenn auch weniger, in Äther, sehr leicht in Chloroform. Schmp. 92°. Die Lösung in absolutem Alkohol wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

0.1447 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 750.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. N 10.17. Gef. N 10.32.

Acetyl-aceton und Äthylendiamin,

$\beta, \beta$ -Äthylendiimino-di-propyl-methyl-keton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2) :$

$\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , resp.  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) :$

$\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ .

Den Angaben der Entdecker, A. und C. Combes, habe ich hier berichtigend noch hinzuzufügen, daß der Körper nicht in Äther unlöslich ist. Er löst sich allerdings in trockenem, reinem Äther schwer, aber immerhin in solcher Menge, daß die Lösung unter Umständen mit Vorteil für experimentelle Zwecke benutzt werden kann. Jene Angaben ergänzend sei erwähnt, daß der Körper in Benzol, namentlich in der Hitze, leicht löslich ist und aus seinen benzolischen Lösungen durch Petroläther gefällt werden kann. Fügt man zu seiner Lösung in absolutem Alkohol eine Spur wässriger Eisenchloridlösung, so färbt sie sich rot, ins Violette spielend. Verhalten der wäßrigen Lösung beim Einbringen von Alkali s. oben<sup>1)</sup>.

Dichlorhydrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ ,  $(\text{HCl})_2$ . A. u. C. Combes haben das Salz durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung der Base in absolutem Alkohol dargestellt. Da es in Alkohol immerhin nicht ganz unbedeutend löslich ist, so ist es vorteilhafter, für die Darstellung die trockne ätherische Lösung zu benutzen. Es

<sup>1)</sup> Bei den oben dargelegten Untersuchungen wurde von Versuchen zur Isolierung theoretisch angezeigt Stereoisomerer abgesehen.

wurde nach dem Filtrieren unter Abschluß von Feuchtigkeit mit wenig Äther gewaschen und über Schwefelsäure und gebranntem Kalk bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Da A. und C. Combes eine Analyse des Salzes nicht veröffentlicht haben, wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt.

0.1750 g Subst.: 0.1712 g AgCl.

$C_{12}H_{20}O_2N_2$ ,  $(HCl)_2$ . Ber. Cl 23.91. Gef. Cl 24.19.

Die Analyse bestätigt die dem Salz von den genannten Forschern zugeschriebene Zusammensetzung. Es entsteht durch Addition von 2 Mol. Chlorwasserstoff an die beiden Stickstoffatome der Base. Regeneration der Base aus dem Salz, Verhalten gegen Wasser und seiner Lösung in absolutem Alkohol gegen Eisenchlorid s. oben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Kiel, Chemisches Institut der Universität.

### 399. Richard Meyer und Hans Fricke:

#### Pyrogene Acetylen-Kondensationen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1914.)

Im Folgenden möchten wir über die Fortsetzung unserer Untersuchungen berichten<sup>1)</sup>.

Da früher, neben dem als Hauptprodukt der Acetylen-Kondensation auftretenden Benzol, eine kleinere Menge Toluol nachgewiesen worden war, durfte man annehmen, daß im Acetylen-Teer auch höhere Homologe des Benzols aufzufinden sein würden. Wir richteten daher unser Augenmerk zunächst auf etwa vorhandene Xylole. Sie mußten in den ersten, zwischen 50–150° siedenden Anteilen des Teers enthalten sein. Aus diesen wurde durch systematische Destillation, nach Abscheidung von etwas beigemengtem Styrol, eine fast ganz zwischen 138–139.5° siedende Fraktion erhalten, deren Analyse zu den für die Xylol-Formel  $C_8H_{10}$  berechneten Werten führte.

Wenn das Xylol aus Acetylen eine dem Teer-Xylol entsprechende Zusammensetzung hat, so mußte es der Hauptsache nach aus *m*- und *p*-Xylol bestehen, neben kleinen Mengen von *o*-Xylol und noch kleineren von Äthyl-benzol. An eine Trennung der Isomeren war bei der Schwierigkeit dieser Aufgabe und der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht zu denken. Dagegen konnte viel-

<sup>1)</sup> Vergl. die früheren Mitteilungen: B. 45, 1609 [1912]; 46, 3183 [1913].