

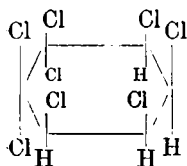
oder Natriumäthylat als Kondensationsmittel benutzen, diese bei niederer oder höherer Temperatur anwenden, immer wurde der Naphthalsäureester fast vollständig und unverändert wieder gewonnen. Die Ursache dieser Reaktionsträgheit wird vermutlich in das Kapitel der »sterischen Hinderungen« gehören.

### 53. T. v. d. Linden: Über die Addition von Chlor an Dichlor-benzole.

(Eingegangen am 3. Februar 1912.)

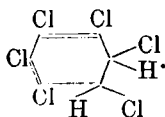
Die Produkte, welche durch Addition von Chlor an Benzolkohlenwasserstoffe gebildet werden und als mehrfach chlorierte Hexamethylene zu betrachten sind, spalten bekanntlich häufig sehr leicht drei Moleküle Salzsäure ab unter Bildung von chlorierten Benzolkohlenwasserstoffen<sup>1)</sup>. Wenn man bei der Konfigurationsbestimmung von *cis-trans*-Isomeren stets annimmt, daß zwei in *cis*-Stellung befindliche Gruppen viel leichter mit einander in Reaktion treten als zwei in *trans*-Stellung, so liegt es auch hier nahe, anzunehmen, daß die Salzsäureabspaltung nur dann leicht stattfinden wird, wenn jedes Paar von den als Salzsäure austretenden Wasserstoff- und Chlor-Atomen sich an derselben Seite der Fläche der Kohlenstoffatome befindet. Diese Annahme veranlaßte denn auch die älteren Untersucher dazu, für das  $\beta$ -Benzol-hexachlorid eine *cis*-Formel aufzustellen, weil diese Substanz viel schwerer Salzsäure abspaltet als die anderen Benzolhexachloride.

Unter den möglichen Konfigurationen, welche man den durch Addition von Chlor an Dichlorbenzole entstehenden Produkten zuerteilen kann, befindet sich eine, bei welcher alle sechs addierten Chloratome sich an derselben Seite der Fläche der Kohlenstoffatome befinden. Im Falle der Addition an das *o*-Dichlor-benzol hat dieses Isomere also nebenstehende Formel. Wie man sieht, stehen in dieser Raumformel nur zwei von den Chloratomen mit Wasserstoffatomen an derselben Seite der horizontalen Fläche. Kraft des oben gegebenen Prinzips sollten deshalb nur diese zwei Chloratome leicht als Salzsäure abgespalten werden, während die Abspaltung des dritten Moleküls höchstwahrscheinlich einen größeren Widerstand finden wird. Nach der Abspal-



<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch B. 45, 231 [1912].

ung von zwei Molekülen Salzsäure aus dieser Verbindung würde aber eine Substanz von der folgenden Formel resultieren:



Diese Verbindung ist als das Additionsprodukt von zwei Atomen Chlor an Tetrachlorbenzol zu betrachten; sie gehört deshalb zu der Art von Additionsprodukten, wie sie Holleman und Boeseken<sup>1)</sup> als Zwischenstufe bei der Substitution des Benzolkerns annehmen. Deshalb schien die Isolierung derartiger Additionsprodukte und das Studium ihrer Eigenschaften für die Einsicht in den Mechanismus der Kernsubstitution von Interesse. Da die Möglichkeit, derartige Produkte durch Addition von Chlor an die drei Dichlorbenzole und darauf folgende Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure zu erhalten, mir nicht unwahrscheinlich vorkam, habe ich diese Reaktion ausgeführt und untersucht, ob vielleicht unter den erhaltenen Additionsprodukten eines war, welches nur zwei Moleküle Salzsäure leicht abspaltete.

#### Die Addition von Chlor an *p*-Dichlorbenzol.

Diese Addition wurde auf zwei verschiedene Weisen vorgenommen. Erstens wurde in eine unter einer Schicht einprozentiger Natronlauge befindliche starke Lösung von *p*-Dichlorbenzol in Tetrachlorkohlenstoff ein Chlorstrom eingeleitet. Nur dann, wenn die Reaktion im direkten Sonnenlichte ausgeführt wird, findet eine ziemlich schnelle Absorption von Chlor statt. Nach einiger Zeit bildet sich ein krystallinischer Niederschlag. Als die Flüssigkeit wenig mehr absorbierte, wurden die Krystalle abgesogen. Sie erwiesen sich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Aus Nitrobenzol aber läßt sich diese Substanz gut umkrystallisieren. Das nach dem Absaugen noch anhaftende Nitrobenzol wird am besten durch Waschen mit Alkohol, in welchem die Substanz nahezu ganz unlöslich ist, entfernt. Die Verbindung schmilzt bei etwa 262°, aber während des Schmelzens zersetzt sie sich unter Gasentwicklung, weshalb ich von der genaueren Bestimmung des Erstarrungspunkts absehen mußte. Mit alkoholischem Kali spaltete die Substanz Salzsäure ab.

Gesamt-Chlor: 0.1075 g Sbst.: 23.9 ccm 0.1-*n*. AgNO<sub>3</sub>; Chlor, abspaltbar: 0.160 g Sbst.: 13.21 ccm 0.1-*n*. AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. Cl 78.9, gef. Cl 78.9; Cl absp. ber. 29.6, gef. 29.3.

<sup>1)</sup> Vergl. Holleman, Die direkte Einführung usw. S. 476.

Die Substanz hat also die Zusammensetzung eines Dichlorbenzol-hexachlorids. Die Abspaltung von drei Molekülen Salzsäure mußte deshalb Pentachlorbenzol liefern.

Eine Quantität der Substanz wurde mit alkoholischem Kali gekocht. Nach der Abkühlung wurde Wasser zugefügt und hierdurch eine weiße Masse gefällt. Diese wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert; sie setzte sich ab in Form schöner Nadeln, Schmp. 83–84°. Schmelzpunkt des Pentachlorbenzols: 85–86°.

Wegen des hohen Schmelzpunktes und der meistens geringen Löslichkeit, in welchen Eigenschaften diese Substanz also eine Analogie mit dem  $\beta$ -Benzolhexachlorid zeigt, nenne ich sie  $\beta$ -*p*-Dichlorbenzol-hexachlorid. Dieselbe Substanz hat bereits Jungfleisch<sup>1)</sup> bei einer Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf Monochlorbenzol erhalten. Er isolierte nämlich eine in der Form von Rhomboedern krystallisierende Substanz von der Zusammensetzung  $C_6H_4Cl_6$ , welche bei 250° noch nicht geschmolzen war. Der Krystallwinkel dieser Rhomboeder war 108°30'. Die von mir erhaltene Verbindung krystallisierte aus Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff ebenfalls in der Form von Rhomboedern, und eine nur rohe Bestimmung des Krystallwinkels ergab 106½°. Die Substanz ist deshalb identisch mit der von Jungfleisch erhaltenen.

Das  $\beta$ -*p*-Dichlorbenzol-hexachlorid wird durch rauchende Salpetersäure oder rauchende Schwefelsäure bei 100° nicht angegriffen.

Die Tetrachlorkohlenstoff-Mutterlauge wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Neben Tetrachlorkohlenstoff destillierte unverändertes *p*-Dichlorbenzol. Sobald nur noch wenig mit dem Wasser überging, wurde die Destillation eingestellt. Ein zähes Öl blieb im Destillationskolben zurück. Dieses Öl wurde mit vielem Äther geschüttelt, wodurch sich einige Gramm unreines  $\beta$ -*p*-Dichlorbenzol-hexachlorid absetzten. Das übrige löste sich. Nach Verdampfung des Äthers erhielt ich eine halbfeste Masse. Durch Abtropfenlassen wurde das Öl größtenteils von den Krystallen getrennt, und letztere wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Erstarrungspunkt 89.6°. Löst man diese Substanz in Äther und läßt den Äther sehr langsam verdampfen, z. B. aus einem Erlenmeyer-Kolben, so krystallisiert diese Verbindung in Form großer Rauten (Rhomboeder). Die Auslöschung des polarisierten Lichtes ist symmetrisch und der Krystallwinkel (nicht genau bestimmt) 57°. Mit alkoholischem Kali wird Salzsäure abgespalten.

<sup>1)</sup> Bl. [2] 9, 352 [1868].

Gesamt-Chlor: 0.099 g Sbst.: 21.8 ccm 0.1-n.  $\text{AgNO}_3$ ; Chlor, abspaltbar: 0.159 g Sbst.: 13.2 ccm 0.1-n.  $\text{AgNO}_3$

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_8$ . Ber. Cl 78.9, gef. Cl 78.2; Cl absp. ber. 29.6, gef. 29.5.

Es wurde ein Teil der Substanz mit methylalkoholischem Kali gekocht, nach Abkühlung Wasser zugefügt und die abgeschiedene Krystallmasse abgesogen. Umkrystallisiert aus Alkohol, bildete diese lange, schöne Nadeln mit Schmp.  $87^\circ$ ; sie ist ohne Zweifel Pentachlorbenzol. Das Additionsprodukt ist deshalb ein zweites *p*-Dichlorbenzol-hexachlorid, das wir  $\alpha$ -*p*-Dichlorbenzol-hexachlorid nennen wollen. Wie alle derartigen Hexachloride wird auch diese Substanz weder durch rauchende Salpetersäure, noch durch rauchende Schwefelsäure bei  $100^\circ$  angegriffen.

Bei der weiteren Untersuchung der Krystallisationsrückstände und des abgelaufenen Öls wurde noch eine Andeutung von der Anwesenheit eines dritten Isomeren erhalten, welches zwischen  $110^\circ$  und  $120^\circ$  schmilzt. Der geringen Quantität wegen gelang es mir aber nicht, es in reinem Zustande zu isolieren.

Zweitens wurde die Addition des Chlors an *p*-Dichlorbenzol auf folgende Weise ausgeführt. In einer Röhre, in der sich das *p*-Dichlorbenzol befand, wurde etwa die berechnete Quantität Chlor durch Abkühlung in Alkohol-Kohlensäuremischung kondensiert und die Röhre darauf zugeschmolzen. Man läßt nun das Rohr, soviel wie möglich im direkten Sonnenlichte, bei Zimmertemperatur stehen. Es bildet sich zunächst eine homogene Flüssigkeit, aus der sich nach einigen Tagen Krystalle abzusetzen anfangen. Nach etwa zehn Tagen ist das gesamte Chlor absorbiert, und beim Öffnen der Röhre entweicht eine ziemlich große Quantität Salzsäure; es hat deshalb neben der Addition auch Substitution stattgefunden. Der Inhalt der Röhre stellt eine mit Öl getränkte Krystallmasse dar, welche weiter wie oben behandelt werden kann und das gleiche Resultat liefert.

#### Die Addition an *o*-Dichlorbenzol.

Die Addition des Chlors aus *o*-Dichlorbenzol wurde nach der soeben beschriebenen Methode im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt. Nach etwa 20 Stunden begannen sich Krystalle aus der homogenen Flüssigkeit abzusetzen. Die totale Absorption des Chlors erforderte etwa acht Tage, nach welcher Zeit der Inhalt der Röhre aus einer Krystallmasse und einem viscosen Öl bestand. Beim Öffnen der Röhre entwich wiederum Salzsäure, so daß auch hier neben der Addition Substitution stattgefunden haben muß. Die Krystalle samt dem Öl wurden mit wenig Äther in einem Mörser verrieben; das Öl löste sich ganz, während die Krystallmasse zurückblieb; sie hatte einen Schmelzpunkt von etwa  $149^\circ$ . Diese Krystalle sind in den meisten

organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich aber in Alkohol. Am besten krystallisiert man sie aus Benzol um.

Erstarrungspunkt  $147.0^{\circ}$ . Die Schmelze wird sehr leicht unterkühlt und erstarrt ziemlich langsam. Mit alkoholischem Kali wird leicht Salzsäure abgespalten.

Gesamt-Chlor: 0.100 g Sbst.: 21.94 ccm 0.1-n.  $\text{AgNO}_3$ ; Chlor, abspaltbar: 0.157 g Sbst.: 13.28 ccm 0.1-n.  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_6$ . Ber. Cl 78.9, gef. Cl 77.9; Cl absp. ber. 29.6, gef. 30.0.

Ein wenig dieser Substanz wurde mit alkoholischer Lauge gekocht. Nach dem Abkühlen wurde Wasser zugefügt und die hierdurch gefällte Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert; sie bildete schöne, lange Nadeln vom Schmp.  $86-87^{\circ}$ , war also Pentachlor-benzol.

Die erhaltene Verbindung ist deshalb ein *o*-Dichlorbenzol-hexachlorid. Sie wird weder durch rauchende Salpetersäure, noch durch rauchende Schwefelsäure bei  $100^{\circ}$  angegriffen.

Von der oben erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Äther abgedampft und der Rückstand der Wasserdampfdestillation zur Entfernung von unangegriffenem *o*-Dichlorbenzol unterworfen, aber es destillierte nur wenig über. Das im Destillationskolben zurückgebliebene Öl wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das zurückbleibende Öl mit Hilfe der Gerick-Öl-Luftpumpe bei sehr niedrigem Druck rektifiziert. Das Destillat war ein hellgelbes, sehr viscoses Öl, welches, auch nach langem Stehen, nicht erstarrte.

Bestimmung des abspaltbaren Chlors in diesem Öl.

0.220 g Sbst.: 17.78 ccm 0.1-n.  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_6$ . Ber. abspaltb. Cl 29.6. Gef. abspaltb. Cl 28.7.

Das Öl muß also größtenteils noch aus Dichlor-benzol-hexachloriden bestehen, bzw. ein Gemisch von Isomeren sein. Es gelang mir aber nicht, einheitliche Produkte hieraus zu isolieren.

#### Die Addition an *m*-Dichlor-benzol.

Zur Ausführung dieser Addition wurde das Chlor soviel wie möglich im direkten Sonnenlicht in unter einer Schicht einprozentiger Natronlauge befindliches *m*-Dichlorbenzol eingeleitet. Das Chlor wurde nur teilweise absorbiert, und es trat keine Wärmeentwicklung auf. Nachdem das Einleiten von Chlor längere Zeit fortgesetzt war, wurde es eingestellt und das Reaktionsprodukt zur Entfernung von Chlor und Salzsäure mit Kalilauge behandelt. Darauf wurde die

Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen. Unangegriffenes *m*-Dichlorbenzol sammelte sich in der Vorlage; als Rückstand im Destillationskolben erhielt ich ein schweres Öl, welches in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Residuum bei sehr niedrigem Druck an der Öl-Luftpumpe destilliert. Das Destillat war ein gelbes Öl, welches beim Stehen zu einer halbfesten Krystallmasse erstarrte. Diese halbfeste Masse wurde mit wenig Petroläther verrieben, wobei eine weiße, bei 75–79° schmelzende Substanz zurückblieb. Diese Verbindung läßt sich am besten aus Alkohol umkrystallisieren, sie bildet alsdann Krystalle in der Form großer Blätter. Erstarrungspunkt 81.8°. Mit alkoholischem Kali spaltet sie leicht Salzsäure ab.

Gesamt-Chlor: 0.100 g Sbst.: 22.31 ccm 0.1-n. AgNO<sub>3</sub>; Chlor, abspaltbar: 0.155 g Sbst.: 13.31 ccm 0.1-n. AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>. Ber. Cl 78.9, gef. Cl 79.2; Cl absp. ber. 29.6, gef. 30.5.

Als Zerlegungsprodukt dieser Verbindung wurde Pentachlorbenzol erhalten, Schmp. 86°. Die Verbindung ist deshalb ein *m*-Dichlorbenzol-hexachlorid; sie wird weder durch rauchende Salpetersäure, noch durch rauchende Schwefelsäure bei 100° angegriffen. Von der oben erhaltenen Petrolätherlösung wurde das Lösungsmittel verdampft und im zurückbleibenden Öl das abspaltbare Chlor bestimmt.

0.159 g Sbst.: 13.2 ccm 0.1-n. AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>. Ber. abspaltb. Cl 29.6. Gef. abspaltb. Cl 29.5.

Dieses Öl besteht also aus Dichlorbenzol-hexachloriden; es gelang mir aber nicht, weitere Isomere aus ihm zu isolieren.

Alle bei der Darstellung der Additionsprodukte der Dichlorbenzole erhaltenen Krystallisationsrückstände und Öle wurden vereinigt und mit alkoholischem Kali auf Pentachlorbenzol verarbeitet. Es bildete sich hierbei auch eine Quantität Hexachlorbenzol, ebenfalls also ein Beweis für die Tatsache, daß neben der Chloraddition auch Substitution stattgefunden hat.

#### Die Abspaltung von Salzsäure aus den Dichlorbenzol-hexachloriden.

Um zu untersuchen, ob eines der drei abspaltbaren Salzsäuremoleküle in den Dichlorbenzol-hexachloriden sich schwerer abspalten ließ, wurde von jedem eine abgewogene Quantität in einem dazu geeigneten Lösungsmittel gelöst. Hierzu wurde bei Zimmertemperatur ein Überschuß alkoholischer Lauge zugefügt und das Gemisch während höchstens 10 Minuten sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde angesäuert und die abgespaltene Salzsäure nach Volhard titriert.

Die erhaltenen Werte sind in untenstehender Tabelle vereinigt.

Dichlorbenzol-hexachloride	Gewicht an Substanz g	0.1-n. AgNO <sub>3</sub> ccm	Abspaltbares Cl		Lösungsmittel
			gefunden %	berechnet %	
$\alpha$ -Para-	0.159	12.6	28.1	29.6	Äthylalkohol
$\beta$ -Para-	0.104	8.3	29.1	29.6	Nitrobenzol
Ortho-	0.150	12.51	29.6	29.6	"
Meta-	0.100	8.53	30.3	29.6	Methylalkohol

Aus diesen Werten muß man in allen Fällen auf eine nahezu momentane Abspaltung von drei Molekülen Salzsäure schließen.

Schließlich wurde noch versucht, die gewünschte Reaktion zu erhalten durch Zufügung von der nur für die Abspaltung von zwei Molekülen berechneten Quantität alkoholischer Lauge. Nach dem Abfiltrieren des Chlorkaliums und dem Verdampfen des Alkohols wurden aber neben den Nadeln des Pentachlorbenzols, Schmp. 86°, in allen vier Fällen Krystalle des unangegriffenen Dichlorbenzol-hexachlorides wiedergewonnen.

Weil nun die Zerlegung der Additionsprodukte der Dichlorbenzole nicht zum Ziel führte, wurde vollständigkeitshalber noch untersucht, ob vielleicht unter den Additionsprodukten des Monochlorbenzols, von welchen zwei,  $\alpha$ - und  $\beta$ - genannt, bekannt sind, eines sei, welches eines der drei abspaltbaren Salzsäuremoleküle viel leichter als die zwei anderen abspalte. Dieses könnte man erwarten bei dem Isomeren, bei welchem sechs von den sieben Chlortomen sich an derselben Seite der Fläche der Kohlenstoffatome befinden.

Die Chloraddition wurde, wie beim *o*-Dichlorbenzol, im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt. Nach 4—5 Stunden setzten sich aus der homogenen Flüssigkeit Krystalle ab. Nach zwei bis drei Tagen war das Chlor total absorbiert, aber die Quantität der abgesetzten Krystalle war nur gering. Beim Öffnen der Röhre entwich Salzsäure; auch hier hat also wieder neben der Addition Substitution stattgefunden. Die abgesetzten Krystalle erwiesen sich als nahezu reines  $\beta$ -Chlorbenzol-hexachlorid. Die Flüssigkeit wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wodurch ein wenig Chlorbenzol entfernt wird. Das zurückbleibende Öl erstarrte nach einiger Zeit zu einer halbfesten Masse. Diese Masse wurde mit Petroläther verrieben; eine krystallinische Substanz blieb ungelöst, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei etwa 146° schmolz, sie war also  $\alpha$ -Chlorbenzol-hexachlorid. Nach Verdampfen des Petroläthers blieb ein zähes, nicht mehr krystallisierendes Öl zurück; durch Titration des abspaltbaren Chlors wurde bewiesen, daß dieses Öl noch größtenteils aus Chlorbenzol-hexachloriden bestand.

Dieselben Abspaltungsversuche wie oben bei den Dichlorbenzol-hexachloriden wurden mit den beiden Monochlorbenzol-hexachloriden

ausgeführt. Es stellte sich aber heraus, daß auch diese Verbindungen bei der Behandlung mit alkoholischem Kali momentan drei Moleküle Salzsäure abspalteten.

Amsterdam, Januar 1912. Org.-chem. Universitätslaboratorium.

#### 54. Gustav Heller: Umlagerung eines Phloroglucin-Derivats in ein solches des Triketo-hexamethylens. (II.)

Mitteilung aus dem Labor. für angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 30. Januar 1912.)

Die recht glatt verlaufende Umlagerung des Phloroglucintriacetals in Triaceto-triketo-hexamethylen<sup>1)</sup> gab zunächst zur Frage Anlaß, welche ähnliche Reaktionen schon bekannt sind. Bei Durchsicht der Literatur fand sich, daß eine verwandte Umsetzung auch dann eintritt, wenn nur zwei Acetoxygruppen in *meta*-Stellung zu einander stehen. So hat J. F. Eijkman<sup>2)</sup> gezeigt, daß Resorcindiacetat durch Erhitzen mit Chlorzink in 1.5-Diaceto-2.4-resorcin (Resodiacetophenon) und 1-Aceto-2.4-resorcin übergeht. Nach unseren Versuchen wird, auch beim Erhitzen von Resorcin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink, nicht, wie Nencki und Sieber<sup>3)</sup> angeben, Resacetophenon, sondern im wesentlichen dasselbe Resodiacetophenon gebildet, ebenso aus 1 Tl. Resacetophenon, 2 Tln. Chlorzink in 5 Tln. Eisessig und 1 Tl. Phosphoroxychlorid durch halbstündiges Erhitzen unter Rückfluß nach der Methode von Crépieux<sup>4)</sup>. Dieselbe Substanz entsteht nach der Vorschrift von Nencki zur Darstellung von Diketonen, durch Erhitzen von 10 g Resorcin, 15 g sublimiertem Eisenchlorid und 30 g Acetylchlorid, eine halbe Stunde unter Rückfluß. (Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Krystallisation des getrockneten Rückstandes mit Benzol.)

Das Resodiacetophenon läßt sich von neuem in ein Diacetat und Dibenzoat überführen<sup>5)</sup> (für das Benzoat wurde gefunden, daß es bei 121—122° schmilzt und von Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich verseift wird); bei diesen Substanzen ist aber eine nochmalige Umlagerung nach unseren Versuchen nicht durchführbar, denn die Körper sind gegen die Einwirkung von Chlorzink sehr empfindlich. Diese beginnt schon gegen 100° und liefert neben unkrystallisierbaren Produkten nur Resodiacetophenon zurück.

<sup>1)</sup> B. **42**, 2736 [1909].

<sup>2)</sup> C. **1904**, I, 1597; **1905**, I, 814.

<sup>3)</sup> J. pr. [2] **23**, 150.

<sup>4)</sup> Bl. [3] **6**, 152.

<sup>5)</sup> H. A. Torrey und Kipper, Am. Soc. **30**, 836; C. **1908**, 2, 308.