

Die Lösung des Chlorids liefert ein krystallinisches Doppelsalz, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

I. 0.2116 g Substanz gaben 0.0473 g Platin.

II. 0.1965 g Substanz gaben 0.2562 g Kohlensäure und 0.0760 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	für $(C_{13}H_{16}NO_3Cl)_2PtCl_4$	für $(C_{13}H_{16}NO_3Cl)PtCl_4$	I.	II.
Pt	22.85	22.12	22.35	— pCt.
C	33.82	35.47	—	35.56 ›
H	3.75	4.08	—	4.29 ›

Weitere Versuche zur Aufklärung dieser eigenthümlichen Umsetzung des Hydrastinins sind im Gange und ich hoffe in Kurzem darüber berichten zu können.

Berlin. Chem. Abth. des pharmakol. Instituts.

432. Ferd. Tiemann: Ueber die mononitrirten Oxybenzaldehyde und ihre Methyläther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXIV; vorgetragen in der Sitzung am 27. Mai vom Verfasser.)

Von den 10 durch die Theorie angezeigten, structurisomeren, mononitrirten Oxybenzaldehyden sind zur Zeit 5 bekannt, und von den 10 theoretisch möglichen, structurisomeren, mononitrirten Methoxybenzaldehyden sind bislang 6 erhalten worden.

Mononitrirte Oxybenzaldehyde.

Bei der directen Nitrirung von *p*-Oxybenzaldehyd entsteht ein Nitro-*p*-oxybenzaldehyd¹⁾, welcher, wie Richard Schniewind neuerdings im hiesigen Laboratorium beobachtet hat, durch Chamäleonlösung leicht zu der bei 185° schmelzenden *m*-Nitro-*p*-oxybenzoëssäure oxydirt wird und bei der Methylierung in *m*-Nitro-*p*-methoxybenzaldehyd (*m*-Nitroanisaldehyd) übergeht und mithin *m*-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd ist. Derselbe schmilzt etwas höher, als Herzfeld früher angegeben, bei 142°.

Durch Nitrirung von *o*-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) lassen sich unschwer 2 isomere Nitrosalicylaldehyde²⁾ gewinnen. v. Miller³⁾

¹⁾ Siehe Mazzara, Gazz. Chim. Ital. 1877, VII, 285 und Herzfeld, diese Berichte X, 1269.

²⁾ Siehe Mazzara, Gazz. Chim. Ital. 1876, VI, 460.

³⁾ Diese Berichte XX, 1928.

hat durch Oxydation derselben zu Nitrooxybenzoëssäuren von bekannter Constitution festgestellt, dass der eine benachbarter und der andere asymmetrischer *m*-Nitrosalicylaldehyd ist. Der (*α*)-*m*-Nitrosalicylaldehyd schmilzt bei 126°, er bildet ein schwer lösliches Natriumsalz, sowie auch eine schwer lösliche Doppelverbindung mit saurem, schwefligsaurem Natrium, während der (*ν*)-*m*-Salicylaldehyd bei 110° schmilzt und sowohl das Natriumsalz als auch die Doppelverbindung desselben mit Natriumhydrosulfit (Natriumbisulfit) sich in Wasser unschwer lösen.

v. Miller¹⁾ hat die erste Eigenschaft zur Trennung der beiden nebeneinander entstehenden Isomeren benutzt. Taeger²⁾ hat die Schwerlöslichkeit und dadurch bedingte leichte Krystallisationsfähigkeit der Natriumhydrosulfitdoppelverbindung des bei 126° schmelzenden (*α*)-*m*-Nitrosalicylaldehyds zuerst beobachtet, aber die beiden Isomeren, wie schon vor ihm Mazzara, durch Darstellung ihrer Baryumsalze von einander getrennt. Aus einer wässerigen Auflösung der Baryumsalze der beiden Isomeren krystallisirt zuerst das Baryumsalz des bei 110° schmelzenden (*ν*)-*m*-Nitrosalicylaldehyds mit 2 Mol. Wasser in orangefarbenen Krystallen, während die Baryumverbindung des bei 126° schmelzenden (*α*)-*m*-Nitrosalicylaldehyds sich mit 3 bis 6 Mol. Wasser erst später in gelben Flittern ausscheidet.

Bei der Nitrirung von Benzaldehyd entsteht neben geringen Mengen von *o*-Nitrobenzaldehyd nur *m*-Nitrobenzaldehyd.

Wie ersichtlich sind unter den Producten einer vorsichtigen Nitrirung von *p*- und *o*-Oxybenzaldehyd bisher ebenfalls nur *m*-Nitroderivate aufgefunden worden.

Anders verhält sich der *m*-Oxybenzaldehyd.

Vor mehreren Jahren habe ich im Verein mit R. Ludwig³⁾ gezeigt, dass bei dem Eintragen von 1 Th. *m*-Oxybenzaldehyd in 5 Th. gut abgekühlter Salpetersäure von 1.4 Vol.-Gew. oder durch Erwärmen von 1 Th. *m*-Oxybenzaldehyd mit 10 Th. Salpetersäure von 1.1 Vol.-Gew. zwei isomere Nitro-*m*-oxybenzaldehyde entstehen, von denen der eine bei 128°, der andere bei 166° schmilzt. Die beiden Körper sind auf folgendem Wege von einander zu trennen und im reinen Zustande zu erhalten:

Aus einer gesättigten Auflösung des Gemisches der beiden isomeren Nitro-*m*-oxybenzaldehyde in siedendem Wasser scheidet sich, solange die Temperatur der Lösung nicht unter 50° gesunken ist, ausschliesslich die bei 128° schmelzende Verbindung in gelben Nadeln aus. Erwärmt man die bei weiterem Erkalten fallenden Krystalli-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XX, 2109.

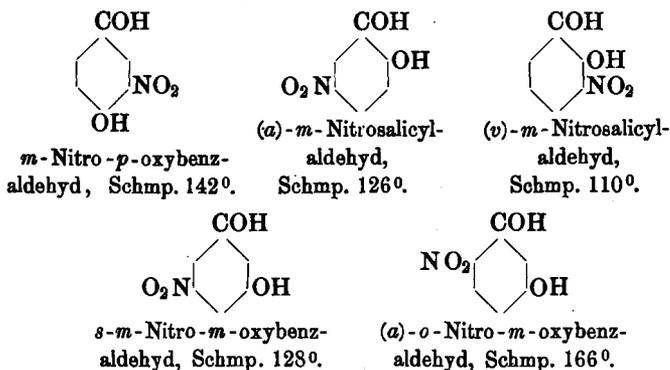
³⁾ Diese Berichte XV, 3052.

sationen mit wenig Chloroform oder Benzol, so bleibt der in diesen Flüssigkeiten schwerlösliche, aus Wasser oder Alkohol in Nadeln krystallisierende, bei 166° schmelzende Nitro-*m*-oxybenzaldehyd ungelöst zurück, während ein Gemisch der beiden Isomeren in Lösung geht, das durch erneute Behandlung auf die soeben beschriebene Weise weiter in seine Bestandtheile zerlegt werden kann. Nach anderen isomeren Nitro-*m*-oxybenzaldehyden habe ich darin bislang vergeblich gesucht.

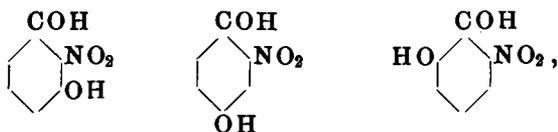
Aus den nachstehenden Erläuterungen erhellt, dass die in gelben, bei 128° schmelzenden Blättchen aus einer heissen wässerigen Lösung des Gemisches zuerst krystallisirende Substanz der (*s*)-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd ist, während der in Nadeln krystallisierende, in Benzol und Chloroform schwerlösliche, bei 166° schmelzende Körper der (*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd ist.

Neben dem zwar vorwiegend gebildeten *m*-Nitroderivat des *m*-Oxybenzaldehyds entstehen ziemlich erhebliche Mengen des asymmetrisch ortho-nitirten *m*-Oxybenzaldehyds.

Die Constitution der erwähnten fünf bekannten Nitrooxybenzaldehyde wird durch die folgenden Schemata veranschaulicht:



Stellt man bei der Betrachtung der vorstehenden Formelbilder die Auffassung der Nitrooxybenzaldehyde als hydroxylierte Nitrobenzaldehyde in den Vordergrund, so ersieht man alsbald, dass alle vier durch die Theorie angezeigten hydroxylierten *m*-Nitrobenzaldehyde bekannt sind, dass dagegen von den vier theoretisch möglichen hydroxylierten *o*-Nitrobenzaldehyden nur der (*a*)-*m*-Oxy-*o*-nitrobenzaldehyd dargestellt ist und die drei hydroxylierten *o*-Nitrobenzaldehyde von den Formeln:



ebenso wie die beiden theoretisch möglichen hydroxylierten *p*-Nitrobenzaldehyde von den Formeln:



noch fehlen.

Mononitrierte Methoxybenzaldehyde.

Bei der Nitrierung von *p*-Methoxybenzaldehyd (Anisaldehyd) entsteht der bei 83.5° schmelzende *m*-Nitro-*p*-methoxybenzaldehyd (*m*-Nitroanisaldehyd), welcher, wie Einhorn und Grabfield¹⁾ gezeigt haben, ein metanitrirter Anisaldehyd sein muss, da die ausserdem allein noch in Frage kommende *o*-Stellung der Nitrogruppe zur Aldehydgruppe ausgeschlossen ist, weil die betreffende Verbindung unter der Einwirkung von Aceton und Alkalilauge keinen indigoartigen Farbstoff liefert, d. h. also die bekannte Reaction der *o*-nitrierten Benzaldehyde nicht giebt. Die nämliche Constitution ergibt sich für die obige Verbindung aus der bereits erwähnten, von R. Schniewind nachgewiesenen Bildung derselben aus *m*-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd. Es ist bemerkenswerth, dass die Methylierung des letzteren ziemlich schwer erfolgt.

Unter den Producten der Nitrierung von *o*-Methoxybenzaldehyd (Methylsalicylaldehyd) ist bislang nur ein mononitrirter Methylsalicylaldehyd vom Schmelzpunkt 89—90° aufgefunden worden²⁾, welchen Schnell³⁾ durch den auf einem Umwege bewirkten Austausch der Nitrogruppe gegen eine Methoxygruppe in Dimethylgentisinaldehyd übergeführt und dadurch als asymmetrischen *m*-Nitro-*o*-methoxybenzaldehyd charakterisirt hat.

Ludwig und ich⁴⁾ haben gezeigt, dass der bei 128° schmelzende Nitro-*m*-oxybenzaldehyd bei der Methylierung einen Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd liefert, welcher in compacten Krystallen bei 107°, in feinen Nadeln bei 104—105° schmilzt und mit Aceton und Natronlauge die Indigoreaction nicht giebt, während das Methylderivat des bei 166° schmelzenden Nitro-*m*-oxybenzaldehyds bei 82—83° schmilzt und sich mit grösster Leichtigkeit in alkalischer Lösung mit Aceton zu einem blauen indigoartigen Farbstoff condensirt.

1) Ann. Chem. Pharm. 243, 370.

2) Voswinckel, diese Berichte XV, 2027 und Schnell, ibid. XVII, 1382.

3) loc. cit.

4) Diese Berichte XV, 3052.

In dem bei 166° schmelzenden Nitro-*m*-oxybenzaldehyd und seinem Methylderivat, dem bei 82–83° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, muss daher die Nitrogruppe in einer Orthobeziehung zur Aldehydgruppe stehen; die Versuche von Ludwig und mir hatten es dagegen unentschieden gelassen, ob die Nitrogruppe in dem bei 128° schmelzenden Nitro-*m*-oxybenzaldehyd und in seinem Methylabkömmling, dem bei 107° bezw. 104–105° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, sich in der Meta- oder Parabeziehung zur Aldehydgruppe befindet.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Methoxybenzaldehyd werden alsbald zwei Wasserstoffatome so leicht durch Nitrogruppen ersetzt, dass Ludwig und ich¹⁾ auf diesem Wege nur zu zwei isomeren Dinitro-*m*-methoxybenzaldehyden und nicht zu mononitrierten *m*-Methoxybenzaldehyden gelangt sind. Ulrich²⁾ hat indessen gezeigt, dass bei Innehaltung ganz bestimmter Vorsichtsmaassregeln auch durch directe Nitrirung von *m*-Methoxybenzaldehyd *mononitrierte m*-Methoxybenzaldehyde zu erhalten sind. Nach Ulrich bilden sich dabei drei isomere Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde, welche bei 83°, 107° und 98° schmelzen sollen. Nach Ulrich geben die beiden ersten Aldehyde mit Aceton und Natronlauge die Indigoreaction und enthalten demnach die Nitrogruppen in der Orthobeziehung zu der Aldehydgruppe. Der bei 98° schmelzende Aldehyd soll diese Reaction nicht geben und müsste demnach ein para- oder metanitrirter *m*-Methoxybenzaldehyd sein.

Wie ersichtlich, ergibt sich sowohl aus Ludwig's und meinen, als auch aus Ulrich's Versuchen, dass es einen bei 83° schmelzenden ortho-nitrierten *m*-Methoxybenzaldehyd giebt; die übrigen Ergebnisse der Arbeiten von Ulrich einerseits und von Ludwig und mir andererseits stehen dagegen nicht im Einklang, denn von dem in compacten Krystallen bei 107° und in zarten Nadeln bei 104–105° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd haben Ludwig und ich mit grösster Bestimmtheit nachgewiesen, dass er die Indigoreaction nicht giebt, d. h. ein ortho-nitriertes *m*-Methoxybenzaldehyd nicht sein kann, und einen bei 98° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd haben Ludwig und ich überhaupt nicht aufgefunden.

Ulrich hat schliesslich einen bei 63° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd durch Nitrirung und Aboxydation einer aus dem *m*-Methoxybenzaldehyd durch Condensation mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltenen Nitro-*m*-methoxyzimmtsäure dargestellt. Ulrich hat diese Säure durch Austausch der Nitrogruppe gegen eine Hydroxylgruppe in Ferulasäure, d. h.: parahydroxylirte, metamethoxy-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2055.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2571.

lirte Zimmtsäure umgewandelt und so dargethan, dass darin die Nitrogruppe in der Parabeziehung zu der Kohlenstoffseitenkette steht. Dadurch ist aber auch der bei der Aboxydation der obigen Säure sich bildende, bei 63° schmelzende Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd als *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd charakterisirt.

Zu dem bei 63° schmelzenden *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd kann man auch, ausgehend vom *p*-Nitrotoluol, gelangen. Dieser von Landsberg¹⁾ aufgefundene Weg ist von Fr. Rieche in der nachstehenden Mittheilung näher erläutert. Die Landsberg'sche Synthese ist besonders interessant, weil im Verlauf derselben eine eigenartige Verschiebung eines Chloratoms einzutreten scheint. Ueber die behufs Aufklärung dieser auffallenden Erscheinung unternommenen und noch nicht abgeschlossenen Versuche gedenke ich später zu berichten.

Um die im Vorstehenden dargelegten, auf die Mononitroderivate des *m*-Methoxybenzaldehyds bezüglichen Widersprüche der von verschiedenen Autoren erhaltenen Resultate aufzuklären und um einige bislang nur in Patentbeschreibungen enthaltene Angaben zu controliren, habe ich Hrn. Fr. Rieche zu einer Untersuchung veranlasst, deren Ergebnisse in der hiernach abgedruckten Abhandlung ausführlich dargelegt sind. Die für die Aufklärung der Constitution der mononitrirten *m*-Methoxybenzaldehyde wichtigen Resultate derselben sind die folgenden:

Durch sehr vorsichtige Nitrirung des *m*-Methoxybenzaldehyds ist in der That ein aus drei isomeren Mononitro-*m*-methoxybenzaldehyden bestehendes Gemisch zu erhalten. Löst man dasselbe in siedendem Benzol, so krystallisirt beim Erkalten zunächst ausschliesslich der bei 102° schmelzende (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd in dicken, rhombischen Tafeln und Säulen aus. Wenn man aus der Mutterlauge von diesen Krystallen das Lösungsmittel verjagt und die zurückbleibende Krystallmasse der Destillation im Dampfstrom unterwirft, so geht mit den Wasserdämpfen zunächst der bei 83° schmelzende (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd über, während der bei 104° schmelzende (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd im Destillationskolben zurückbleibt. Die angeführten drei isomeren Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde sind als chemische Individua durch Umwandlung in ihre Aldoxime, häufiges Umkrystallisiren derselben und Regeneriren aus den Aldoximen durch salpetrige Säure charakterisirt worden. Diese Umwandlung wurde selbstverständlich erst vorgenommen, wenn die Aldehyde nach dem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln constante Schmelzpunkte zeigten, und jeder der drei isomeren Körper wurde als rein erst angesprochen, wenn er vor und nach der Umwandlung in Aldoxim bei derselben Temperatur schmolz. Durch einen Vergleich der auf verschiedenen Wegen dargestellten

¹⁾ D. R.-P. 37076 vom 31. März 1886.

Präparate wurde festgestellt, dass der bei 83° schmelzende (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd mit dem von Ludwig und mir aus dem bei 166° schmelzenden (*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd erhaltenen Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd und der bei 104° schmelzende (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd mit dem von Ludwig und mir aus dem bei 128° schmelzenden (*s*)-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd erhaltenen Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd identisch ist.

Der bei 102° schmelzende (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd und der bei 83° schmelzende (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd geben beide mit Aceton und Natronlauge die Indigoreaction. Ulrich hat daher Recht, dass bei der directen vorsichtigen Nitrirung von *m*-Methoxybenzaldehyd zwei isomere Orthonitroderivate des *m*-Methoxybenzaldehyds entstehen; nur schmilzt der von Ludwig und mir früher nicht erhaltene zweite *o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd nicht bei 107°, sondern bei 102°.

Der bei directer Nitrirung ausserdem entstehende (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd giebt, wie schon einmal angeführt, die Indigoreaction nicht, schmilzt aber, wie Ludwig und ich früher beobachtet bei 104 — 105° und nicht, wie Ulrich angiebt, bei 98°.

Der bei 63° schmelzende *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd lässt sich am leichtesten nach dem Landsberg'schen synthetischen Verfahren aus *p*-Nitrotoluol erhalten. Nach Ulrich ist dieser Körper nur schwierig zu gewinnen, weil der *m*-methoxyzimmtsaure Methyläther beim Nitriren immer wesentliche Mengen eines Dinitroproductes neben *p*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäuremethyläther liefert und weil die *p*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäure selbst bei vorsichtigster Aboxydation nur geringe Ausbeuten an Aldehyd giebt.

Ueber die Constitution des bei 63° schmelzenden *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds können Zweifel nicht obwalten.

Im Vorstehenden habe ich die Namen auch der übrigen Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde bereits durch die erforderlichen Stellungsbezeichnungen der Nitrogruppen ergänzt; die Constitution dieser Körper ergibt sich wie folgt:

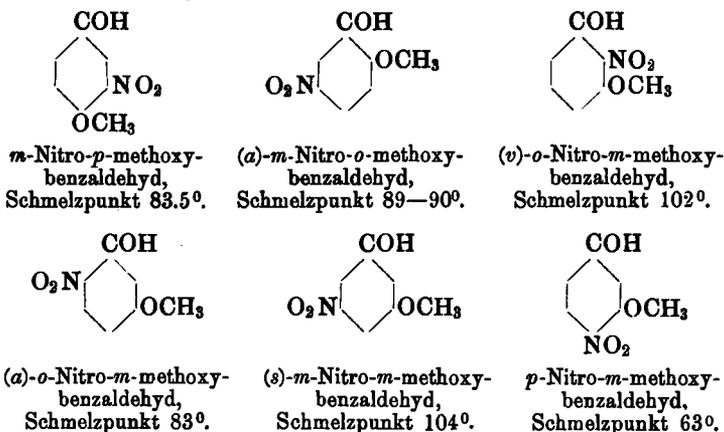
Der bei 102° schmelzende *o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd ist von Fr. Rieche¹⁾ in die von Griess²⁾ ihrer Constitution nach genau erforschte (*v*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzoësäure übergeführt und dadurch als benachbarter *o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd charakterisirt worden. Das aus dem *m*-Methoxybenzaldehyd erhaltene, bei 83° schmelzende, zweite Orthonitroderivat muss demnach asymmetrischer *o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd sein, und für den bei 104° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd bleibt mithin nur noch die vierte, der

¹⁾ Siehe die folgende Mittheilung.

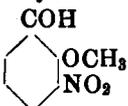
²⁾ Diese Berichte XX, 405.

Theorie nach mögliche Constitution, die eines (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds übrig. Aus den vorstehenden Betrachtungen ergibt sich auch, dass der bei 128° schmelzende Nitro-*m*-oxybenzaldehyd (*s*)-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd und der bei 166° schmelzende Nitro-*m*-oxybenzaldehyd (*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd ist.

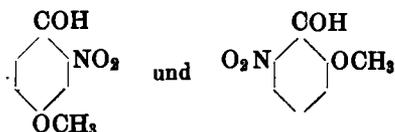
Die Constitution der zur Zeit bekannten Nitromethoxybenzaldehyde wird durch die folgenden Schemata veranschaulicht:



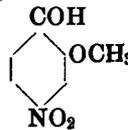
Stellt man bei der Gruppierung der obigen Isomeren die Auffassung derselben als methoxylirte Nitrobenzaldehyde in den Vordergrund, so ersieht man alsbald, dass von den vier durch die Theorie angezeigten methoxylirten *m*-Nitrobenzaldehyden drei bekannt sind und nur die

Verbindung von der Formel  noch fehlt, welche sich vor-

aussichtlich leicht durch Methylierung des bekannten (*v*)-*m*-Nitro-*o*-oxybenzaldehyds [(*v*)-*m*-Nitrosalicylaldehyds] wird gewinnen lassen. Von den theoretisch möglichen vier isomeren methoxylirten *o*-Nitrobenzaldehyden sind zwei dargestellt worden, während die Verbindungen von den Formeln



noch fehlen, und von den beiden methoxylirten *p*-Nitrobenzaldehyden

ist einer bekannt, der andere von der Formel  dagegen noch aufzufinden.

Wenn man andererseits die obigen Körper als Nitroabkömmlinge der Methoxybenzaldehyde betrachtet, so erhellt, dass alle vier theoretisch möglichen Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde dargestellt, dagegen drei Nitroderivate des *o*-Methoxybenzaldehyds und ein Nitroderivat des *p*-Methoxybenzaldehyds noch fehlen.

Die Nitroderivate des *m*-Methoxybenzaldehyds haben die Aufmerksamkeit der theoretischen und praktischen Chemiker in besonderer Weise in Anspruch genommen, weil man hoffen durfte, sie gleichzeitig zur Synthese sowohl methoxylirter Indigos als auch von Vanillin zu verwerthen. Diese Hoffnung hat sich wenigstens theoretisch verwirklicht, soweit methoxylirte Indigofarbstoffe in Betracht kommen. Dahingegen hat sich der *m*-Oxybenzaldehyd, bezw. der *m*-Methoxybenzaldehyd bisher als ein ungeeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese des Vanillins erwiesen; man hat einen grossen Umweg einschlagen müssen, um von *m*-Oxybenzaldehyd aus zu dem zum Vanillin in näherer Beziehung stehenden *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zu gelangen, und es hat sich gezeigt, dass man denselben Körper weit bequemer auf einem anderen Wege (Synthese von Landsberg) unter Anwendung eines viel leichter zugänglichen Ausgangsmaterials erhalten kann.

433. Friedrich Rieche: Ueber die vier isomeren Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde¹⁾.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCXXXV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Mai von Hrn. Tiemann.)

Um zur Aufklärung der in der vorstehenden Mittheilung erläuterten Verhältnisse, soweit dabei die mononitrirten *m*-Methoxybenzaldehyde in Betracht kommen, beizutragen, habe ich die folgenden Versuche angestellt:

Ich habe im Wesentlichen den Vorschriften von Tiemann und Ludwig²⁾ folgend, mir zunächst *m*-Oxybenzaldehyd durch Nitriren des Benzaldehyds, sowie subsequentes Amidiren, Diazotiren und

¹⁾ Auszug aus der im Sommer-Semester 1887 der philosophischen Facultät der Berliner Universität vorgelegten Inaugural-Dissertation von Fr. Rieche.

²⁾ Diese Berichte XV, 2043.