

weiter, wie bisher, gelehrt werden, so hat sich doch gezeigt, dass von den Studirenden bei der praktischen Ausführung der Analysen der spectralanalytische Nachweis vor diesen bevorzugt und mit besserem Erfolge angewandt wird.

426. L. Spiegel und A. Utermann:
Die Reduction des *o,p*-Dinitrophenyl-piperidins.

(Eingegangen 26. Juli 1906; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

In pharmakologischer Beziehung kommt den Derivaten der Aminophenylpiperidine erhebliches Interesse zu, da man von ihnen physiologische Wirkungen in Bezug auf Blutdruck und Körpertemperatur erwarten kann, sodass diese Verbindungen, falls sie sonst genügend indifferent sind, von praktischer Bedeutung werden könnten.

Bekannt und physiologisch untersucht ist das Acetyl-4 aminophenylpiperidin, das sich für therapeutische Anwendung zu giftig erwies¹⁾.

Von Interesse musste es nun sein, in den Phenylrest mehrere Aminogruppen einzuführen und die erhaltenen Substanzen durch Einführung von Substituenten in diese Aminogruppen zu modificiren.

Zur Darstellung der gewünschten Verbindungen bot sich der Weg über das leicht erhältliche und sehr reactionsfähige 2,4-Dinitrochlorbenzol. Dieses reagirt, wie schon Lellmann und Geller fanden, ebenso wie das einfache Chlorbenzol und andere Substitutionsproducte desselben, mit Piperidin in der Weise, dass das Chloratom mit dem Wasserstoff der Iminogruppe als Salzsäure austritt und der Rest, in diesem Falle also 2,4-Dinitrophenyl, an Stelle dieses Wasserstoffatoms tritt.

Lellmann und Geller²⁾ haben auch bereits versucht, das Dinitrophenylpiperidin partiell zu reduciren, erhielten aber statt des gewünschten Nitroaminophenylpiperidins nur ein gechlortes Derivat desselben.

Die Ursache dieses Misserfolges lag zweifellos in der sehr gewaltsamen Ausführung der Reduction, indem die genannten Autoren Zinn und Salzsäure in der Siedehitze einwirken liessen.

Es zeigte sich alsbald, dass man bei vorsichtiger Behandlung leicht zu chlorfreien Producten gelangen kann, wenn man nämlich bei

¹⁾ Lellmann und Geller, diese Berichte **21**, 2286 [1888].

²⁾ Lellmann und Geller, l. c. S. 2284.

Anwendung von Zinnchlorür nicht zu concentrirte Säure benutzt und Temperaturerhöhung möglichst vermieden. Je nach den Bedingungen können sowohl das Diaminophenylpiperidin als auch Nitroaminophenylpiperidin gewonnen werden.

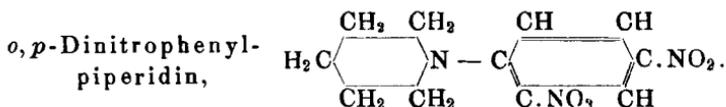
Das Nitroaminophenylpiperidin wird auf diesem Wege nur in einer Form, als gelbrothe Verbindung vom Schmp. 86°, erhalten. Bei Ausführung der Reduction mittelst Schwefelammonium in alkoholischer Lösung entstand daneben in geringer Menge eine schwarzrothe, isomere Verbindung vom Schmp. 115°.

Zur Feststellung, welche der beiden Nitrogruppen in diesen beiden Verbindungen noch erhalten sei, wurde zuerst der Weg eingeschlagen, die gelbrothe Verbindung zu bromiren, um dann nach Abspaltung des Piperidinringes die Stellung des etwa in den Benzolkern eingetretenen Broms durch Vergleich mit den bekannten Bromnitroaminobenzolen zu ermitteln. Die Bromirung lieferte aber mehrere, von einander nicht zuverlässig trennbare Derivate.

Dagegen führte die Diazotirung in kochender, schwefelsaurer, alkoholischer Lösung zum Ziele, indem hierbei unter Stickstoffentwicklung aus dem gelbrothen Nitroaminophenylpiperidin das von Lellmann und Geller¹⁾ durch Umsetzung von Piperidin mit *p*-Chlornitrobenzol erhaltene *p* Nitrophenylpiperidin vom Schmp. 105 5° gewonnen wurde.

Es entsteht also bei der partiellen Reduction des *o, p*-Dinitrophenylpiperidins allein oder in der Hauptmenge *p*-Nitro-*o* aminophenylpiperidin, und nur bei Anwendung von Schwefelammonium in untergeordneter Menge *o*-Nitro-*p*-aminophenylpiperidin. Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen von Heim²⁾ und Kehrman³⁾ an einfachen und substituirten *o, p*-Dinitroarylaminen.

Experimenteller Theil.



In fast quantitativer Ausbeute und unmittelbar in nahezu analysenreinem Zustande wurde die Verbindung unter Abänderung des Verfahrens von Lellmann und Geller, die ohne Verdünnungsmittel arbeiteten, in folgender Weise gewonnen:

¹⁾ Lellmann und Geller, diese Berichte 21, 2282 [1888].

²⁾ E. Heim, diese Berichte 21, 2801 [1888].

³⁾ F. Kehrman, diese Berichte 28, 1709 [1895].

20 g 2,4-Dinitrochlorbenzol, in 75 ccm Alkohol gelöst, werden allmählich mit 17 g Piperidin (= 2 Mol.) versetzt, wobei darauf zu achten ist, dass das Reaktionsgemisch sich nicht über 45° erwärmt. Dann wird am Rückflusskühler erhitzt, bis alles gelöst ist. Die beim Erkalten ausgeschiedene Kristallmasse wird an der Saugpumpe abfiltrirt, mit Alkohol, der nach und nach immer mehr mit Wasser verdünnt wird, und schliesslich mit Wasser gewaschen und auf Thon abgepresst. Das Filtrat scheidet nach längerem Stehen weitere Mengen des Körpers aus, die jedoch, da sie weniger rein sind, noch aus Ligroin umkrystallisirt werden müssen.

Das *o, p*-Dinitrophenylpiperidin bildet, entsprechend den Angaben von Lellmann und Geller, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 92°, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, ferner in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel wird es in besonders grossen und schön ausgebildeten Kristallen gewonnen.

0.1513 g Sbst.: 21.9 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{11}H_{13}N_3O_4$. Ber. N 16.76. Gef. N 16.98.

o, p-Diaminophenyl-piperidin, $C_8H_{10}N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$.

10 g Dinitrophenylpiperidin wurden mit 11.4 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.12 versetzt, und hierzu allmählich Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 bis zur Lösung gegeben. Ferner wurden 61.4 g Zinnchlorür in 72 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.12 gelöst, und die erste Lösung in kleinen Mengen zu der Zinnchlorürlösung zugesetzt, wobei jedesmal bis zum Verschwinden des zunächst entstehenden röthlichweissen Niederschlages geschüttelt wurde. Nachdem die klare, zunächst noch schwach gelb gefärbte Lösung bis zur völligen Entfärbung bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde sie mit Wasser auf etwa 500 ccm verdünnt und unter guter Eiskühlung mit Kalilauge bis zur Lösung des Zinnniederschlags versetzt, wiederholt schnell ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde im Vacuum zur Trockne verdampft, der Rückstand in heissem Alkohol unter tropfenweisem Zusatz von heissem Wasser gelöst und die Lösung nach Erkalten mit etwas Aether versetzt. Nach 24 Stunden hatte sich das salzsaure Diaminophenylpiperidin in grossen, durchsichtigen Nadeln abgeschieden, die abfiltrirt und mit einem Gemisch von Alkohol und Aether (3 : 1) gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 44 pCt. der Theorie¹⁾. Der Körper löst sich leicht in Wasser, ziemlich schwer in Methylalkohol, sehr schwer in absolutem Aethylalkohol; er schmilzt unscharf bei 225°.

0.1936 g Sbst.: 0.3533 g CO₂, 0.1378 g H₂O. — 0.1572 g Sbst.: 20.5 ccm N (13°, 777 mm). — 0.20405 g Sbst.: 0.2218 g AgCl.

$C_{11}H_{17}N_3 \cdot HCl$. Ber. C 49.96, H 7.25, N 15.94, Cl 26.84.

Gef. » 49.77, » 7.96, » 15.68, » 26.89.

¹⁾ Die Reduction kann auch in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür bewirkt werden; die Ausbeute ist aber hierbei eher etwas schlechter.

Die freie Base wird aus der Lösung des rohen oder gereinigten Chlorhydrats durch Alkali abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt. Bei dessen Verdunsten hinterblieb sie in Form farbloser, glänzender, verfilzter Nadeln, die aus Ligroin in schönen, grossen Prismen krystallisirten. Sie schmilzt bei 76° und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwerer in Ligroin. In reinem Zustande sehr beständig, erleidet sie in unreinem leicht Veränderung unter Rothfärbung und Verharzung.

0.1241 g Subst.: 23.4 ccm N (16° , 772 mm).

$C_{11}H_{17}N_3$. Ber. N 22.02. Gef. N 22.33.

Diacetyl-*o*,*p*-Diaminophenyl-piperidin,

$C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NH \cdot C_2H_3O)_2$.

5 g salzsaures Diaminophenylpiperidin wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (etwa 8 g) am Rückflusskühler erhitzt. Bald trat Lösung ein, und unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung erfolgte Reaction. Der entstandene Krystallbrei wurde abgesaugt und aus einem Gemisch von Alkohol und Aether (5:1) umkrystallisirt. Die Acetylverbindung schied sich in weissen, zu Drusen vereinigten Nadeln ab, die bei 245° schmelzen und in Alkohol ziemlich schwer, in Wasser leichter löslich sind. Aus der Mutterlauge liess sich durch Eindampfen noch eine kleine Menge weniger reinen Präparates gewinnen. Die Ausbeute betrug 4 g.

0.2027 g Subst.: 0.42765 g CO_2 , 0.1409 g H_2O . — 0.2081 g Subst.: 24.6 ccm N (15° , 752 mm). — 0.19375 g Subst.: 0.0946 g AgCl.

$C_{15}H_{21}O_2N_3 \cdot HCl$. Ber. C 57.78, H 7.11, N 13.51, Cl 11.37.

Gef. » 57.54, » 7.78, » 13.65, » 12.07.

Die freie Diacetylverbindung, aus der wässrigen Lösung des Salzes durch Fällen mit Alkali und Ausäthern gewonnen, krystallisirt aus Alkohol oder Ligroin in grauweissen, wachsglänzenden Blättchen vom Schmp. 183° .

0.1431 g Subst.: 18.8 ccm N (16° , 764 mm).

$C_{15}H_{21}O_2N_3$. Ber. N 15.30. Gef. N 15.40.

Piperido-*m*-phenylendiurethan, $C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$.

Zu der ätherischen Lösung von *o*,*p*-Diaminophenylpiperidin wurde Chlorkohlensäureäthylester im Ueberschusse zugegeben. Es entstand sofort ein weisser Niederschlag, der neben salzsaurem Diaminophenylpiperidin auch einen Theil des in Aether ziemlich schwer löslichen Urethans enthielt. Dieses wurde aus dem abfiltrirten Niederschlag, sowie aus dem Verdampfungsrückstand des Filtrats durch Aceton ausgezogen und aus einer Mischung von diesem und Ligroin zur Krystallisation gebracht. Es krystallisirt in grossen, durchsichtigen, rhom-

bischen Tafeln, in Alkohol leicht, in Wasser nur wenig löslich. Die Ausbeute betrug nur etwa 40 pCt. der theoretischen.

0.2215 g Sbst.: 0.4988 g CO₂, 0.1563 g H₂O. — 0.1741 g Sbst.: 19.1 ccm N (17.5°, 764 mm).

C₁₇H₂₅O₄N₃. Ber. C 60.83, H 7.52, N 12.56.
Gef. » 60.80, » 7.89, » 12.76.

Harnstoffderivate des *o*-, *p*-Diaminophenyl-piperidins.

Aehnlich, wie nach Michler und Zimmermann¹⁾ das *m*-Phenylendiamin, könnte auch unsere Base mit Phosgen einen cyclischen Harnstoff $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N C}_5\text{H}_{10}$ liefern. Versuche zur Darstellung eines solchen Derivates führten aber nur zur Gewinnung amorpher, in Löslichkeitsverhältnissen und Zusammensetzung wechselnder Massen²⁾.

Durch Einwirkung von Kaliumisocyanat auf das Chlorhydrat unserer Base resultirte in geringer Ausbeute

Piperido-*m*-phenylendiharnstoff, C₅H₁₀N.C₆H₃(NH.CO.NH₂)₂, der sich aus der mit Ligroin bis zur Trübung versetzten Acetonlösung in feinen, zu Sternen vereinigten Nadeln vom Schmp. 190° abscheidet; löslich in Alkohol, Aceton und Essigsäure, schwer in heissem Wasser, unlöslich in Benzol, Aether, Ligroin und Chloroform.

0.15295 g Sbst.: 0.31465 g CO₂, 0.0984 g H₂O. — 0.1271 g Sbst.: 27.6 ccm N (15°, 762 mm).

C₁₃H₁₉O₂N₅. Ber. C 56.24, H 6.92, N 25.31.
Gef. » 56.11, » 7.21, » 25.48.

p-Nitro-*o*-aminophenyl-piperidin, C₅H₁₀N.C₆H₃(NO₂)⁴(NH₂)².

Zur partiellen Reduction des Dinitrophenylpiperidins wurden zunächst 10 g Dinitrophenylpiperidin in möglichst wenig Alkohol gelöst, die Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gesättigt und eine halbe Stunde am weiten Rückflusskühler gekocht. Das Sättigen mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff und das darauf folgende Kochen wurden wiederholt, bis beim Eintragen einer filtrirten Probe in verdünnte Salzsäure kein unverändertes Dinitroproduct mehr ausgeschieden wurde. Nach beendeter Reduction wurde der Schwefel an der Saugpumpe abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen, das Filtrat mit viel Wasser gefällt und ausgeäthert. Der Aether nahm hierbei ausser der Base auch schwefelhaltige Nebenproducte auf; diese liessen sich entfernen durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure (1:10), die hauptsächlich die Base herauslöst. Aus dieser Lösung wurde die Base von neuem durch Natronlauge gefällt, ausgeäthert und die

¹⁾ Michler und Zimmermann, diese Berichte 14, 2177 [1881].

²⁾ Näheres in der Dissertation von A. Utermann, Berlin 1906.

Lösung mit geglähter Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine rothe, krystallinische Masse, die beim Umkrystallisiren aus Ligroïn zwei verschiedene Körper von gelbrother und schwarzrother Farbe lieferte, von denen der gelbrothe, als schwerer löslich, auch in grösserer Menge vorhanden, zuerst krystallisirt.

Wenn die Reduction ohne Erwärmen ausgeführt wird, resultirt dieser gelbrothe Körper allein, ebenso bei Reduction mit der für Reduction nur einer Nitrogruppe berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure in wässriger oder alkoholischer Lösung. Die beste Ausbeute (3.3 g aus 10 g Dinitroverbindung) lieferte das folgende Verfahren:

10 g Dinitrophenylpiperidin wurden, wie oben für die totale Reduction angegeben, in Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung ganz allmählich eine solche von 26.5 g Zinnchlorür in 35 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 gesetzt. Hier beimuss sorgfältig mit Eis gekühlt werden, anderenfalls tritt unter Dunkelfärbung Zersetzung ein. Durch Zusatz von Kalilauge — immer unter guter Kühlung — wurde die Base alsdann gefällt, ausgeäthert, wobei stets entstehende Emulsionen durch einige Tropfen Alkohol beseitigt wurden, und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. Aus dem nach Verdampfen des Aethers verbliebenen Rückstand wurde durch Ausziehen mit Ligroïn und mehrmaliges Umkrystallisiren der Nitroaminokörper erhalten. Dieser bildet schön ausgebildete Prismen oder Säulen vom Schmp. 86°. Er löst sich leicht in Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure etc., sehr wenig in Wasser. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig.

0.1980 g Sbst.: 0.4340 g CO₂, 0.1248 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 34 ccm N (15.5°, 760.5 mm).

C₁₁H₁₅O₂N₃. Ber. C 59.66, H 6.83, N 19.04.

Gef. » 59.78, » 7.05, » 19.07.

Die mit Schwefelsäure versetzte alkoholische Lösung dieses Nitroaminophenylpiperidins wurde zum Sieden erhitzt, dann die theoretische Menge festes Natriumnitrit in kleinen Portionen zugegeben. Bei jedesmaligem Zusatz trat Reaction unter Stickstoffentwicklung ein. Nachdem alles eingetragen war, wurde die Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die beim Verdunsten des Aethers hinterbliebene Masse bildete nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn, das sich besser als der von Lellmann und Geller benutzte Alkohol hierzu eignet, grosse, gelbe Blätter mit schwachblauem Reflex, die nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmp. 105.5°, wie das nach Lellmann und Geller dargestellte *p*-Nitrophenyl-piperidin und auch im Gemisch mit diesem aufwiesen.

Das salzsaure Salz des 4-Nitro-2-aminophenylpiperidins, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als feinkrystallinisches Pulver erhältlich, zersetzt sich in äther-

feuchtem Zustande sofort, wenn es in Berührung mit der Luft kommt. Beim Trocknen im Vacuumexsiccator verliert es den anhaftenden Aether, bei längerem Verweilen darin giebt es aber auch Salzsäure ab. Durch Wasser wird es sofort zerlegt.

0.2632 g Sbst.: 0.25185 g AgCl.

$C_{11}H_{15}O_2N_3 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 24.10. Gef. Cl 23.66.

Auch das Sulfat, aus der alkoholischen Lösung durch Aether fällbar, ist an der Luft zersetzlich.

4-Nitro-2-acetaminophenyl-piperidin,
 $C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_3O$,

wird durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas wasserfreiem Natriumacetat gewonnen. Die aus der mit Wasser verdünnten und alkalisch gemachten Lösung durch Ausäthern erhaltene Acetylverbindung schießt aus Ligroïn in schön ausgebildeten, gelben Prismen vom Schmp. 106° an, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroïn. Durch den Einfluss des Lichts erleiden sie mit der Zeit eine oberflächliche Verfärbung.

0.2145 g Sbst.: 0.4643 g CO_2 , 0.1313 g H_2O . — 0.1388 g Sbst.: 19.3 ccm N (18° , 767 mm).

$C_{13}H_{17}O_3N_3$. Ber. C 59.26, H 6.52, N 16.00.
 Gef. » 59.03, » 6.80, » 16.25.

Piperido-4-nitrophenyl-2-urethan,
 $C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$,

entsteht in der ätherischen Lösung des 4 Nitro 2 aminophenylpiperidins durch Zusatz von überschüssigem Chlorkohlensäureäthylester und gelindes Erwärmen. Das Reaktionsgemisch wurde eingedampft und der Rückstand mit Aceton ausgezogen, die Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Beim Stehen scheidet sich dann das Urethan in Form langer, blassgelber Nadeln ab; aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn wurde es in hellgelben, warzenförmigen Krystallaggregaten gewonnen. Es schmilzt bei 120° .

0.1644 g Sbst.: 0.3443 g CO_2 , 0.0989 g H_2O . — 0.1458 g Sbst.: 18.4 ccm N (18° , 752 mm).

$C_{14}H_{19}O_4N_3$. Ber. C 57.28, H 6.53, N 14.36.
 Gef. » 57.12, » 6.73, » 14.42.

Di-Piperido-4-nitrophenyl-2-Harnstoff,
 $CO[NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_5H_{10}N]_2$,

entsteht sofort als gelber Niederschlag bei Zusatz von Phosgen in Toluollösung zu dem in Benzol gelösten Nitroaminophenylpiperidin. Durch Umkrystallisiren der abgesaugten Masse aus einem Gemisch

von Aceton und Ligroin wurde er in Form hellgelber, zu Warzen vereiniger Nadeln vom Schmp. 206° erhalten, aus einem Gemisch von Aceton und Wasser oder aus Methylalkohol in schönen, langen Nadeln.

0.1834 g Sbst.: 0.3946 g CO₂, 0.1041 g H₂O. — 0.1367 g Sbst.: 23 ccm N (22°, 760 mm).

C₂₃H₂₈O₅N₆. Ber. C 58.91, H 6.03, N 17.98.
Gef. » 58.68, » 6.35, » 18.10.

2-Nitro-4-aminophenyl-piperidin, C₅H₁₀N.C₆H₃(NO₂)(NH₂).

Diese Verbindung entsteht, wie erwähnt, in geringer Menge neben der isomeren bei Reduction des Dinitrophenylpiperidins durch Schwefelammonium in heisser, alkoholischer Lösung. Aus der Mutterlauge von der Krystallisation der isomeren Verbindung scheidet sie sich nach genügendem Einengen aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man sie in Form schwarzrother, zu Büscheln gruppirter Nadeln vom Schmp. 112.5°.

0.1458 g Sbst.: 0.3187 g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.1078 g Sbst.: 17.5 ccm N (17°, 760 mm).

C₁₁H₁₅O₂N₃. Ber. C 59.66, H 6.83, N 19.04.
Gef. » 59.61, » 6.89, » 19.10.

Berlin, Chemische Abtheilung des Pharmakolog. Instituts.

427. L. Spiegel und H. Kaufmann: Ueber die Einwirkung von Tertiäralkylchlorid auf *p*-Nitrophenolsalze.

(Eingegangen am 26. Juli 1906; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Vor Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Sabbath¹⁾ behufs Gewinnung von *p*-Aminophenoläthern das *p*-Nitrophenol mit verschiedenartigen Alkoholen ätherificirt. Dabei war auch die Gewinnung des Tertiärbutyläthers versucht worden, jedoch mit negativem Resultat, da sich bei höherer Temperatur (140°), nach dem starken Anwachsen des Druckes in dem benutzten Autoclaven zu schliessen, Zersetzung einstellte, bei niedrigerer aber in glatter Reaction das benutzte Nitrophenolsalz durch Tertiärbutylchlorid in freies Nitrophenol verwandelt wurde.

Zu den Versuchen bei niedrigerer Temperatur war damals das Silbersalz des *p*-Nitrophenols verwendet worden, da sich bei ihm eine besonders leichte Umsetzung mit dem Alkylchlorid erwarten liess.

¹⁾ Spiegel und Sabbath, diese Berichte 34, 1935 [1901].