

Über das Äthylphlorogucin und einige andere Derivate des Äthylbenzols

von

Gustav Weisweiler.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1899.)

Die Leichtigkeit, mit welcher aus dem symmetrischen Triamidobenzol und seinen Methylhomologen die entsprechenden Hydroxylderivate (Phloroglucine) gewonnen wurden, veranlasste mich, diese Methode auch für das symmetrische Triamidoäthylbenzol zu versuchen. Ich will hier gleich vorausschicken, dass ich das Äthylphloroglucin in guter Ausbeute erhielt.

Von Nitroproducten des Äthylbenzols waren bisher von Beilstein und Kuhlberg¹ das *o*- und *p*-Mononitroäthylbenzol und von Konowalow² ein in der Seitenkette nitrirtes Derivat dargestellt worden.

Für die Darstellung des von mir zur weiteren Behandlung in Aussicht genommenen symmetrischen Triamidoäthylbenzols, respective symmetrischen Trinitroäthylbenzols lag also, wie ersichtlich, in der Literatur gar kein verwendbares Nitroproduct vor, und ich war daher gezwungen, direct vom Äthylbenzol auszugehen.

Bei Behandlung des Äthylbenzols mit gewöhnlicher, concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure erhielt ich ein Dinitroproduct, das sich, wie ich gleich erwähnen will, als 2,4-Dinitro-1-Äthylbenzol erwies. Alle Versuche, das Äthylbenzol oder das von mir dargestellte Dinitroderivat durch Steigerung von Druck und Temperatur mit diesem Säure-

¹ Ann., 156, 206.

² Ber., 27, Ref. 194.

gemisch höher zu nitriren, scheiterten an der Oxydirbarkeit der Äthylgruppe. So lieferte das Äthylbenzol, im Einschmelzrohr mit diesem Säuregemisch auf 120° erhitzt, die *p*-Mononitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 238° . Bei gleicher Behandlung des Dinitroäthylbenzols erhielt ich gleichfalls Oxydationsproducte, welche nicht näher untersucht wurden. Ich nahm daher für die Darstellung des symmetrischen Trinitroäthylbenzols die Nitrirung mit einer höchst concentrirten Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure vor.

Im Folgenden soll vorerst die Methode genau beschrieben werden, welche das Dinitroäthylbenzol in guter Ausbeute darzustellen ermöglicht. Daran wird sich die Darstellung des symmetrischen Trinitroäthylbenzols anreihen.

2, 4-Dinitro-1-Äthylbenzol.

30 g Äthylbenzol werden in ein Gemisch von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1·88) und 1 Theil concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·43) unter Umschwenken eingetropt, wobei Lösung eintritt. Hierauf wird das Gemisch 10 Minuten auf $125-130^{\circ}$ erwärmt. An der Oberfläche scheidet sich hiebei quantitativ ein rothbraunes Öl ab. Nach dem Erkalten wird dasselbe von dem Säuregemisch getrennt, mit einer Lösung von primärem Natriumcarbonat und dann mit Wasser gewaschen. Das Öl wird nunmehr zum Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium geschüttelt und im Vacuum mehrmals destillirt.

Die reine Substanz destillirte unter 13 *mm* Druck bei $167\cdot5^{\circ}$ und ist ein ziemlich dickflüssiges Öl von hellgelber Farbe, schwerer als Wasser.

Die Analyse der rectificirten Substanz gab folgende Werthe, die mit den aus der Formel $C_6H_5(C_2H_5)(NO_2)_2$ gerechneten vollkommen übereinstimmen.

0·2854 g Substanz gaben 0·5090 g Kohlensäure und 0·1082 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5(C_2H_5)(NO_2)_2$
C.....	48·63	48·98
H.....	4·21	4·08

Die beiden Nitrogruppen stehen zu einander in der Meta-
stellung, die Äthylgruppe zu der einen in der Ortho-, zu der
anderen in der Parastellung. Diese Constitution ist durch
folgenden Versuch eindeutig bewiesen worden. Je 1 g des
Dinitroäthylbenzols wurde mit 15 cm^3 Salpetersäure (spec.
Gew. 1.40) im Einschmelzrohre durch 9 Stunden auf 130°
erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirte aus der Salpetersäure
eine Substanz in weissen Blättchen aus, die durch Umkrystalli-
siren aus Xylol und Salpetersäure gereinigt wurde. Dieselbe
erwies sich als identisch mit der 2,4-Dinitro-1-Benzoësäure
vom Schmelzpunkte 179°.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.2376 g Substanz gaben bei $B = 752.3 \text{ mm}$ und $t = 19^\circ$ 28.1 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

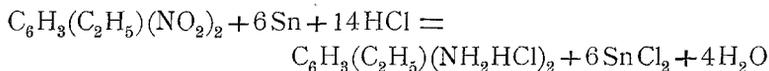
	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2COOH$
N.	13.45	13.21

Es ist also das Dinitroproduct als 2,4-Dinitro-1-Äthyl-
benzol anzusprechen.

Dieses Dinitroäthylbenzol liess sich zu einem

2,4-Diamido-1-Äthylbenzolechlorhydrat

reduciren, indem Zinn und Salzsäure nach der Gleichung



einwirken gelassen wurden. Nach dem Ausfällen des Zinns
wurde die völlig farblose Lösung im Vacuum unter Einleiten
von Kohlensäure eingedampft, wobei das Chlorhydrat weiss
auskrystallisirte. Dasselbe wurde, da es sich in Berührung mit
Wasser sofort dunkelroth verfärbte, aus alkoholischer Salz-
säure umkrystallisirt. Die Verbindung wurde im Vacuum bis
zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann analysirt. Die erhaltenen
Werthe entsprachen der Formel $C_6H_3(C_2H_5)(NH_2HCl)_2$.

I. 0.2241 g Substanz gaben 0.3793 g Kohlensäure und 0.1414 g Wasser.

II. 0.2919 g Substanz lieferten bei $B = 750.2 \text{ mm}$ und $t = 20^\circ$ 34.4 cm^3
Stickstoff.

III. 0·3170 g Substanz gaben 0·4306 g Chlorsilber, entsprechend 0·1065 g Chlor.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5)(NH_2HCl)_2$
	I	II	III	
C	46·16	—	—	45·93
H	7·01	—	—	6·70
N	—	13·30	—	13·39
Cl	—	—	33·60	33·97

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Zur näheren Charakterisirung des Diamidoäthylbenzolchlorhydrates wurde eine Acetylverbindung desselben dargestellt. Zu diesem Behufe wurde die Verbindung mit der 15- bis 20fachen Menge von Essigsäureanhydrid im Wasserbade erhitzt, wobei vollkommene Lösung eintrat. Das überschüssige Anhydrid wurde dann im Vacuum vollkommen abdestillirt. Man erhält hiebei einen schwarzbraunen, in Essigäther leicht, in Alkohol schwer löslichen Rückstand, welcher mit Alkohol überschichtet wird. Nach circa 12 Stunden saugt man die ausgeschiedenen Krystalle von der noch zähflüssigen Mutterlauge ab und wäscht dieselben auf dem Saugfilter gründlich mit Alkohol aus, wobei man sie fast weiss erhält. Aus der nunmehr durch den zum Nachwaschen verwendeten Alkohol verdünnten, dünnflüssigen Lauge krystallisirt nach einigem Einengen auf dem Wasserbade eine Krystallmenge aus, die wie die obige behandelt wird. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis man fast das ganze krystallinische Acetylproduct von den anhaftenden Schmierungen getrennt hat.

Sämmtliche krystallinischen Ausscheidungen wurden vereinigt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich gleich beim Erkalten Krystalle aus, die einen Schmelzpunkt über 300° zeigten, während sich die aus den Laugen beim weiteren Einengen bildenden Krystalle schon bei 210 bis 220° verflüssigten. Dem äusseren Ansehen nach ist zwischen den beiden Producten kein Unterschied in Farbe und Krystallen;

beide scheiden sich in Form von weissen verfilzten Nadeln aus. Die höher schmelzende Verbindung fand sich nur in geringer Menge vor, während die tiefer schmelzende in bedeutend überwiegender Quantität erhalten worden war. Letztere wurde aus Alkohol so lange umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmelzpunkt von 224° (uncorr.) zeigte. Sie ist in Alkohol leicht, Essigäther schwer löslich, in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin unlöslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Werthe, die auf die Formel $C_6H_3(C_2H_5)(NHAc)_2$ hinweisen.

- I. $0\cdot2005\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot4772\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1345\text{ g}$ Wasser.
 II. $0\cdot2288\text{ g}$ Substanz gaben bei $B = 750\cdot6\text{ mm}$ und $t = 19^{\circ}$ $27\cdot4\text{ cm}^3$ Stickstoff.
 III. $0\cdot2166\text{ g}$ Substanz lieferten Essigsäure, welche zur Neutralisation $20\cdot1\text{ cm}^3$ n_{10} KOH verbrauchte, entsprechend $0\cdot08643\text{ g}$ $COCH_3$.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5)(NHAc)_2$
	I	II	III	
C	64·91	—	—	65·45
H	7·45	—	—	7·27
N	—	13·59	—	12·72
$COCH_3$	—	—	39·91	39·09

Das Hauptproduct stellt also, wie zu erwarten war, ein Diacetylderivat des Diamidoäthylbenzols dar. Das höher schmelzende Nebenproduct wurde aus Alkohol umkrystallisirt, bis es den Schmelzpunkt von $319\text{--}320^{\circ}$ (uncorr.) zeigte. Die Stickstoffbestimmung ergab Werthe, welche es als wahrscheinlich erscheinen lassen, dass die Substanz ein Monoacetylderivat des Diamidoäthylbenzols ist.

- $0\cdot1707\text{ g}$ Substanz ergaben bei $B = 752\cdot3\text{ mm}$ und $t = 18^{\circ}$ $23\cdot3\text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_3(C_2H_5)(NH_2)(NHAc)$
N	15·60	15·73

Wir gehen nun zur Beschreibung des

symmetrischen Trinitroäthylbenzols

über.

Man erhält dasselbe in circa 70procentiger Ausbeute, wenn man folgendermassen verfährt:

In ein mit Eis gekühltes Gemisch von 40 g Salpetersäure (spec. Gew. 1·525) und deren vierfachem Volumen rauchender Schwefelsäure ($\text{SO}_3 : 2\text{H}_2\text{SO}_4$) werden tropfenweise 10 g Äthylbenzol eingetragen. Nach jedem Tropfen muss man gehörig umschütteln, damit Lösung eintrete, da die Reaction sonst mit einem Male zu heftig vor sich geht. Nachdem alles Äthylbenzol eingetragen und vollkommen gelöst ist, erwärmt man die dunkelrothe Flüssigkeit im Wasserbade durch 15—20 Minuten auf 100° , wobei sie sich allmählig hellgelb färbt. Bei genauer Beobachtung dieser Vorschrift bildet sich fast ausschliesslich das Trinitroproduct, ohne dass dabei eine Oxydation mit gleichzeitigem Auftreten nitroser Dämpfe beobachtet worden wäre. Wendet man zu wenig rauchende Schwefelsäure an, so tritt bereits unter 100° eine theilweise Oxydation unter gleichzeitiger Bildung nitroser Dämpfe ein. In diesem Falle ist dann dem Trinitroproduct auch Dinitroäthylbenzol beigemischt, was man daran erkennt, dass sich letzteres nach dem Erkalten ölig abscheidet.

Das Trinitroäthylbenzol bleibt nach dem Erkalten in dem Säuregemisch gelöst und scheidet sich, wenn man diese Lösung in Wasser giesst, in Folge der hiebei auftretenden Erwärmung nur ölig aus. Alsbald erstarrt das Öl zu einem Krystallkuchen, der aus feinen Nadeln besteht, welche mit primärem Natriumcarbonat und hernach mit Wasser gewaschen wurden.

Wie erwähnt, stellt bei richtig geleiteter Reaction dieses Rohproduct fast ausschliesslich Trinitroäthylbenzol dar, welches nur spurenweise durch Dinitroäthylbenzol verunreinigt ist. Zur Trennung von letzterem wurde die gut krystallisirende Anilindoppelverbindung des Trinitrobenzols benützt.

Die Darstellung dieser Doppelverbindung geschah auf folgende Weise: Das Rohproduct wurde in Benzol gelöst und der auf 10° abgekühlten Lösung Anilin in dem Verhältniss

zugesetzt, dass auf ein Molekül Trinitroäthylbenzol ein Molekül Anilin kam. Die Lösung färbte sich sofort intensiv roth. Auf Zusatz von Petroläther schied sich die Anilindoppelverbindung des Trinitroäthylbenzols in prachtvollen rothen Nadeln (Schmelzpunkt 44—45° uncorr.) ab. Dieselben wurden abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Im trockenen Zustande sind sie jedoch sehr zersetzlich, indem sie der Tension entsprechend Anilin abgeben und dabei allmählig die rothe Farbe verlieren.

- I. 0·2184 g Substanz ergaben 0·3953 g Kohlensäure und 0·0748 g Wasser.
 II. 0·3619 g Substanz lieferten bei $B = 756\cdot2$ mm und $t = 16\cdot5^\circ$ 50·4 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_8H_2(C_2H_5)(NO_2)_3 + C_6H_5NH_2$	$C_8H_2(C_2H_5)(NO_2)_3 + 2 C_6H_5NH_2$
C . . .	49·36	—	50·30	56·20
H . . .	3·81	—	4·19	4·92
N . . .	—	16·11	16·76	16·39

Dass die Resultate der Verbrennung und der Stickstoffbestimmung in gleichem Sinne von den berechneten abweichen, rührt daher, dass die Verbrennung mit einer Substanz gemacht wurde, die bereits Anilin abgegeben hatte, die Stickstoffbestimmung dagegen mit einer nur auf der Thonplatte getrockneten Substanz, die etwas benzolhaltig war. Immerhin weisen die Zahlen genügend darauf hin, dass sich mit einem Moleküle Trinitroäthylbenzol ein Molekül Anilin verbunden hat.

Um nun aus dieser Anilindoppelverbindung das Trinitroäthylbenzol zu gewinnen, wird dieselbe in Wasser suspendirt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Trinitroäthylbenzol in Äther aufgenommen.

Das nunmehr von Dinitroäthylbenzol völlig befreite Trinitroproduct wurde bis zur Constanz des Schmelzpunktes aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem es sich in schuppenartigen Blättchen abschied. Dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von 37° (uncorr.) und waren in Wasser unlöslich, in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther und Eisessig löslich.

Die Analyse derselben ergab Werthe, die mit den auf die Formel $C_8H_2(C_2H_5)(NO_2)_3$ gerechneten übereinstimmten. Die

Verbrennung musste mit Bleichrömat im geschlossenen Rohre gemacht werden.

I. 0·2483 g Substanz gaben 0·3592 g Kohlensäure und 0·0687 g Wasser.

II. 0·2199 g Substanz gaben bei $B=740\cdot6\text{ mm}$ und $t=17^\circ$ 34 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)_3$
	I	II	
C	39·45	—	39·83
H	3·07	—	2·90
N	—	17·47	17·43

Dasselbe Trinitroäthylbenzol wurde auch erhalten, wenn das erwähnte 2,4-Dinitro-1-Äthylbenzol nach derselben Methode wie das Äthylbenzol weiter nitriert wurde.

Bei der Reduction dieses Trinitroäthylbenzols durch Zinn und Salzsäure erhielt ich nach dem Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff nicht das zu erwartende Triamidoäthylbenzol, sondern ein Diamidooxyäthylbenzol, indem eine Amidogruppe hydrolysirt wurde. Das hiebei entstehende Chlorammonium wurde durch fractionirtes Auskrystallisirenlassen der eingedampften wässerigen Lösung mit Leichtigkeit von dem Reductionsproducte getrennt, letzteres aus verdünnter Salzsäure auskrystallisirt und in schönen weissen Krystallen erhalten.

Die Analyse der im Vacuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung ergab Werthe, die unzweideutig beweisen, dass eine partielle Hydrolyse eingetreten war.

I. 0·3761 g Substanz gaben 0·5871 g Kohlensäure und 0·1998 g Wasser.

II. 0·2069 g Substanz gaben bei $B=742\cdot8\text{ mm}$ und $t=16^\circ$ 22 cm^3 Stickstoff.

III. 0·2870 g Substanz gaben 0·3627 g Chlorsilber, entsprechend 0·08973 g Chlor.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2\text{HCl})_2(\text{OH})$
	I	II	III	
C	42·57	—	—	42·67
H	5·90	—	—	6·22
N	—	12·11	—	12·44
Cl	—	—	31·26	31·55

Um dies Product näher zu charakterisiren wurde durch

Einwirkung von Essigsäureanhydrid

eine Acetylverbindung desselben dargestellt. Die Untersuchung hat, wie zu erwarten war, ergeben, dass ein Triacetylderivat entstanden ist.

Bei längerem Erhitzen des Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrates mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid auf den Siedepunkt desselben tritt allmählig Auflösung ein, wobei Chloracetyl entweicht. Nach einigen Stunden wird das Erhitzen unterbrochen und das Anhydrid im Vacuum abdestillirt. Der harzige Rückstand wird zur Zersetzung des noch anhaftenden Anhydrids mit Wasser überschüttet und letzteres nach zwölfstündigem Stehen abgossen. Hierauf wird das Product so lange aus Alkohol umkrystallisirt, bis es den constanten Schmelzpunkt von $259-262^{\circ}$ zeigt. Es besteht aus kleinen, weissen, verfilzten Nadeln, die in Alkohol leicht, in Essigäther schwer löslich, in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin unlöslich sind.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Werthe, die mit den auf ein Triacetylderivat gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0.2147 g Substanz gaben 0.4758 g Kohlensäure und 0.1246 g Wasser.
 II. 0.2190 g Substanz gaben bei $B = 757.8\text{ mm}$ und $t = 16^{\circ}$ 18.5 cm^3 Stickstoff.
 III. 0.2145 g Substanz gaben Essigsäure, welche zur Neutralisation 23.05 cm^3 n_{10} KOH verbrauchte, entsprechend 0.099115 g COCH_3 .

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NHAc})_2(\text{OAc})$
C	60.44	—	—	60.43
H	6.45	—	—	6.47
N	—	9.82	—	10.07
COCH_3 . . .	—	—	46.20	46.40

Einwirkung von Wasser auf das Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat.

Wie ich bereits erwähnte, war der Zweck dieser Arbeit, vom symmetrischen Trinitroäthylbenzol ausgehend, das Äthyl-

phloroglucin darzustellen. Dementsprechend habe ich auf das Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat Wasser einwirken lassen. Die Reaction verlief, wie erwartet, indem die beiden Amidogruppen unter gleichzeitiger Bildung von Chlorammonium durch Hydroxyl ersetzt wurden. Zu diesem Behufe wurde folgendermassen verfahren: 40 g Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat wurden in $1\frac{1}{2}$ l luftfreien Wassers gelöst und unter schwachem Durchleiten eines Kohlensäurestromes 15 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde hierauf im Vacuum eingengt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei letzterer eine grosse Menge krystallisirender Substanz aufnahm. Die ausgeschüttelte Lösung wurde zur vollständigen Hydrolyse abermals einige Zeit gekocht und gab dann noch etwas Oxyproduct an den Äther ab. Die ätherischen Ausschüttelungen wurden in Wasser gelöst und zur Reinigung mit Bleizucker versetzt, wobei ein Theil der Verunreinigungen ausfiel. Aus dem Filtrat wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung im Vacuum unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft, wobei sich das Äthylphloroglucin in weissen Krystallen abschied. Dieselben waren wasserhältig, wurden daher im Vacuum getrocknet und hierauf mehrmals im luftverdünnten Raume destillirt.

Das reine Äthylphloroglucin destillirt unter 12 mm Druck bei 209—210° und erstarrt zu schönen weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 119—120° (uncorr.); dieselben sind in Wasser und Äther leicht, in Benzol und Xylol schwer löslich. Ein Holzspahn, mit der wässrigen Lösung des Äthylphloroglucins durchtränkt, färbt sich mit concentrirter Salzsäure intensiv rothviolett.

Die Analyse der durch Destillation gereinigten Substanz gab Werthe, die mit den auf das Äthylphloroglucin gerechneten vollkommen übereinstimmen.

0·2010 g Substanz gaben 0·4580 g Kohlensäure und 0·1218 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(C_2H_5)(OH)_3$
C	62·14	62·33
H	6·73	6·49

Durch

Einwirkung von Essigsäureanhydrid

auf das Äthylphloroglucin erhält man ein flüssiges Acetylproduct, das unter 15·8 *mm* Druck bei 208—209° (uncorr.) destillirt. Die Analyse ergab Werthe, aus welchen sich die Formel $C_6H_2(C_2H_5)(OAc)_3$ berechnen lässt.

- I. 0·2426 *g* Substanz gaben 0·5350 *g* Kohlensäure und 0·1297 *g* Wasser.
 II. 0·1654 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 17·8 *cm*³ n_{10}^{20} KOH zur Neutralisation erforderte, entsprechend 0·07654 *g* COCH₃.

In 100 Theilen:

	Gefunden		berechnet für $C_6H_2(C_2H_5)(OAc)_3$
	I	II	
C	60·14	—	60·00
H	5·94	—	5·71
CHCO ₃ . . .	—	46·28	46·07

Es sind also, wie zu erwarten war, drei Acetylreste in die drei Hydroxylgruppen des Äthylphloroglucins eingetreten.

Das Ziel meiner Arbeit, das Äthylphloroglucin in analoger Weise wie das Phloroglucin und seine Methylderivate darzustellen, erscheint hiermit erreicht; meine Untersuchungen haben auch ergeben, dass der eingeschlagene Weg das Äthylphloroglucin in sehr guter Ausbeute darzustellen ermöglicht.

Ich habe diese Arbeit unter der Leitung meines leider so plötzlich dahingeshiedenen Lehrers, Prof. Dr. Hugo Weidel, ausgeführt. Die besondere Liebenswürdigkeit, mit welcher er mich bei meinen Untersuchungen durch Rath und That unterstützte, wird mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben.
