

Über ein Condensationsproduct des Trimethylphloroglucins

von

Jaroslav Čečelsky.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1899.)

Weidel und Wenzel geben in ihrer Abhandlung über das Trimethylphloroglucin¹ an, dass die wässerige Lösung dieser Verbindung auf Zusatz von Eisenchlorid erstlich eine Blaufärbung gibt, und dass durch einen Überschuss des Chlorids die Abscheidung eines grau violetten, flockigen Niederschlages eintritt. Dieselbe Beobachtung hat R. Böhm² bei dem Trimethylphloroglucin, welches er durch Spaltung der Filixsäure gewonnen hat, gemacht.

Der durch Eisenchlorid aus der Trimethylphloroglucinlösung ausfallende Niederschlag zeigt mikrokrystallinische Structur und bildet sich in so reichlichen Mengen, dass es nicht uninteressant erschien, auf eine nähere Untersuchung desselben einzugehen, zumal ich ein Verfahren gefunden habe, nach welchem sich dieses Product in quantitativen Ausbeuten und in schön krystallisirtem Zustande darstellen lässt.

Das Trimethylphloroglucin, welches ich zu meinen Versuchen verwendet habe, wurde in der von Weidel und Wenzel beschriebenen Weise aus Triamidomesitylen durch Hydrolyse gewonnen und in völlig gereinigtem Zustande

¹ Monatshefte für Chemie, 19.

² Annalen der Chemie. 302, 184.

(Schmelzpunkt 184° C.) verwendet. Ich will nun gleich das Recept angeben, nach welchem ich die Darstellung und Reinigung dieses neuen Körpers vorgenommen habe.

In die Lösung von je 10 g Trimethylphloroglucin in 200 cm^3 95procentigem Alkohol wird unter fortwährendem Umrühren eine wässrige Lösung von Eisenchlorid,¹ welche in 1 cm^3 $0\cdot1773\text{ g}$ enthält, in der Kälte langsam einfließen gelassen. Dabei färbt sich die Flüssigkeit intensiv dunkelblauviolett, ohne dass Gasentwicklung oder Erwärmung eintreten würden. Die Zugabe des Eisenchlorids wird so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Eisenchlorid keine Farbenreaction mehr zeigt. Dies ist ein Beweis dafür, dass eine völlige Veränderung des Trimethylphloroglucins eingetreten ist. Um dieses Stadium zu erreichen, waren $47\cdot5\text{ cm}^3$ der Lösung, beziehungsweise $9\cdot5\text{ g}$ Eisenchlorid erforderlich.

Nach zwölfstündigem Stehen hat sich eine reichliche Menge eines deutlich krystallinischen Körpers (*A*) abgeschieden, der nach dem Entfernen der braungelb gefärbten Flüssigkeit (*B*) von fast rein weisser Farbe ist. Die mit *B* bezeichneten Filtrate trüben sich nach Zusatz eines gleichen Volumen Wassers und scheiden nach einiger Zeit neuerlich erhebliche Quantitäten der Substanz (*A*) ab. Die letzten Mengen derselben, die in den Mutterlaugen bleiben, können durch Abdestilliren der Lösung in partiellem Vacuum zunächst in Form harziger Massen abgeschieden werden, welche zweckmässig wegen ihrer minderen Reinheit besonders verarbeitet werden.

Die Ausscheidungen (*A*) werden zunächst mit kaltem Wasser gewaschen, bis eine Probe des Ablaufenden mit Schwefelammonium keine Verfärbung erleidet, und hierauf nach dem Trocknen in absolutem Äthylalkohol in der Siedehitze gelöst. Da die Substanz in Alkohol sehr schwer löslich ist, so fällt dieselbe aus der alkoholischen Lösung beim Abkühlen fast vollständig in Form kleiner, farbloser Krystallprismen aus.

¹ Ich habe sublimirtes Eisenchlorid verwendet, da die Lösung keine freie Säure enthalten darf.

Die früher erwähnten unreinen, harzigen Ausscheidungen der Substanz (A) müssen zu ihrer Reinigung vorerst in verdünnter Kalilauge aufgelöst werden, um das hartnäckig anhängende Eisen zu entfernen. Die alkalische Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Substanz wieder ab, welche nunmehr nach dem Waschen wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Die nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Verbindung, deren Constitution sich einstweilen nicht feststellen liess, will ich mit dem Namen

Cedron¹

bezeichnen. Das Cedron stellt ein Aggregat von glanzlosen, rein weissen, feinen Krystallprismen dar, die in Wasser vollständig unlöslich und von den gewöhnlichen Solventien nur in der Siedetemperatur in geringer Menge aufgenommen werden. Leicht ist das Cedron in verdünntem Ammoniak, in Kalilauge und Natriumcarbonat löslich. Diese Lösungen scheiden nach Zusatz einer Säure wieder die Substanz ab. Der Schmelzpunkt des wiederholt umkrystallisirten Cedrons liegt bei 305° C. (un-corr.); dabei tritt Verfärbung und Gasentwicklung ein. Weder die alkoholische Lösung des Cedrons, noch die Lösung des Kalisalzes gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine Farbenreaction.

Versetzt man eine alkalische Lösung von Phenolphthaleïn mit einer Lösung der Substanz, so tritt Entfärbung ein; demnach zeigt das Cedron saure Reaction.

Für die Analyse habe ich die Substanz bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht und habe folgende Resultate erhalten:

I. 0·2260 g Substanz		gaben 0·5212 g Kohlensäure		und 0·1220 g Wasser.
II. 0·2010	»	»	»	»
		0·4648		0·1093

¹ Ich habe den Namen Cedron gewählt, weil die Verbindung, wie ich später beschreiben werde, die Eigenschaft hat, bei Behandlung mit Jodwasserstoff eine angenehm nach Cedernholz riechende Substanz zu bilden.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	62·89	63·02
H	5·99	6·04

Aus diesen Zahlen rechnen sich die Formeln $C_{16}H_{18}O_6$ oder $C_{14}H_{16}O_5$. Die Formeln verlangen:

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
	$C_{16}H_{18}O_6$	$C_{14}H_{16}O_5$	
C	62·74	63·63	62·96
H	5·87	6·06	6·01

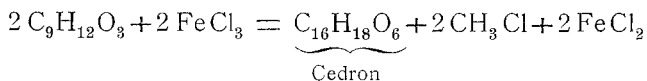
Obwohl die Moleculargewichtsbestimmung mit der Formel $C_{14}H_{16}O_5$ in besserer Übereinstimmung steht, habe ich mich doch für die Formel $C_{16}H_{18}O_6$ entschieden, da die Zusammensetzung der Derivate nur mit dieser in Einklang zu bringen waren.

Da das Cedron in den meisten Lösungsmitteln zu schwer löslich ist, konnte ich das Moleculargewicht durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung einer Lösung nicht ermitteln. Ich habe daher versucht, mit Hilfe der kryoskopischen Methode die Moleculargrösse festzustellen und fand, dass nur Resorcin jene Quantitäten aufzulösen vermag, die eine Bestimmung ermöglichen. Dieselbe ergab folgende Resultate:

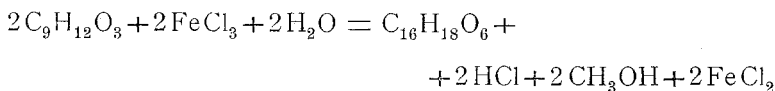
Gramm des Lösungsmittels	Gramm der Substanz	Gramm der Substanz auf 100 Th. berechnet	Depression	K.	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet
24·565	0·2144	0·8727	0°23	68 ¹	258	für $C_{16}H_{18}O_6$ 306
24·565	0·3063	1·2468	0°32		265·2	für $C_{14}H_{16}O_5$ 264

¹ Blumenfeld, Monatshefte für Chemie, 16, 711.

Bei Zugrundelegung der Formel $C_{16}H_{18}O_6$ würde die Bildung des Cedrons aus dem Trimethylphloroglucin möglicherweise nach den Gleichungen:



oder



vor sich gehen. Thatsächlich stimmt hiefür der Verbrauch an Eisenchlorid, denn für 10 g Phloroglucin würden nach den Gleichungen 9·5 g erforderlich sein, welche Menge in den verbrauchten 47·5 cm^3 wirklich enthalten war. Ich habe mich bemüht, die Bildung des Chlormethyls auf experimentellem Wege festzustellen; es gelang mir aber nicht, aus der verdünnten alkoholischen Lösung (B) die Abscheidung desselben vorzunehmen. Ebenso wenig gelang der Nachweis von Methylalkohol wohl in Folge des Umstandes, dass derselbe neben einer verhältnissmässig grossen Menge von Äthylalkohol (200 cm^3) in der Flüssigkeit vorhanden war und durch Fractioniren eine Trennung daher nicht herbeigeführt werden konnte. Destillirt man die Flüssigkeit (B) so lange unter wiederholtem Wasserzusatz, bis das Übergehende nicht mehr sauer reagirt, so kann man in dem Destillate weder Essig- noch Ameisen-, sondern nur namhafte Quantitäten von Salzsäure nachweisen.

Die Annahme der Abspaltung von Methylgruppen aus Trimethylphloroglucin, die ich bei der Bildung des Cedrons annehmen muss, scheint auch durch die Resultate, welche Böhm bei der Untersuchung der Filixsäure¹ erhalten hat, bis zu einem gewissen Grade gerechtfertigt. Böhm erhielt bei längerer Einwirkung von Zink auf die alkalische Lösung von Filixsäure neben Phloroglucin die Homologen desselben, welche Substanzen nebeneinander mit Rücksicht auf die Moleculargrösse in der Filixsäure nicht präformirt sein können und demnach

¹ L. c. Böhm, 190.

wohl nur aus dem primärgebildeten Trimethylphloroglucin durch Abspaltung der Methylgruppen entstanden sind.

Die Formel $C_{16}H_{18}O_6$ wird durch eine Reihe von Verbindungen, die ich dargestellt habe, bestätigt.

Kaliumverbindung. Übergießt man die feingepulverte Substanz mit einer verdünnten Kaliumhydroxydlösung 1 : 20, so tritt in der Kälte Lösung ein und scheidet die Flüssigkeit bei längerem Stehen im Vacuum glänzende, schwach gefärbte Tafeln ab, die rhomboëdrischen Habitus zu besitzen scheinen. Nachdem eine Vermehrung der Krystalle nicht mehr eintrat, wurden dieselben von der Mutterlauge abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser konnte die Kaliumverbindung in völlig farblosen, gut ausgebildeten, wasserhaltigen Krystallen erhalten werden, die beim Liegen an der Luft sehr rasch opak werden.

Für die Analyse habe ich die Substanz längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei sie ihr Krystallwasser abgibt. Für die Verbrennung wurde die Substanz mit chromsaurem Kali und Bleichromat gemischt. Die Resultate der Analysen waren:

- I. 0·2050 g Substanz gaben 0·3470 g Kohlensäure und 0·0663 g Wasser.
 II. 0·2568 > > 0·4331 > > 0·0888 >
 III. 0·1646 > > 0·1022 schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{15}O_6K_3$
	I.	II.	III.	
C	46·16	45·99	—	45·71
H	3·59	3·84	—	3·59
K	—	—	27·83	27·85

Die lufttrockene Substanz enthält 6 Moleküle Krystallwasser, wie die vorgenommene Bestimmung zeigt.

0·2324 g Substanz verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0·0475 g Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_6K_3 + 6 H_2O$
20·44	20·45

Im Cedron ist ein Wasserstoffatom durch Methyl vertretbar und man kann durch

Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat

sehr leicht den Methyläther gewinnen. Zu diesem Ende wurden je 5 g der Substanz in 50 g absoluten Methylalkohol, in welchem 1 g metallisches Natrium vorher aufgelöst war, eingetragen. Durch schwaches Erwärmen löst sich die Substanz und nunmehr wird der Lösung 30 g Jodmethyl zugegeben. Bei längerem Erhitzen im Wasserbade scheidet sich eine erhebliche Menge Jodnatrium ab und die Flüssigkeit nimmt endlich neutrale Reaction an. Nun wird der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestillirt, der Rückstand im Wasser aufgenommen und mit Salzsäure so lange versetzt, als die Abscheidung einer unlöslichen Substanz erfolgt. Der Methyläther ist im Wasser so gut wie unlöslich und kann daher durch Waschen von dem anhaftenden Jodnatrium getrennt werden. Zur weiteren Reinigung wurde die getrocknete Masse in siedendem Methylalkohol gelöst. Bei allmählichem Abdunsten scheiden sich aus der Flüssigkeit reichliche Mengen fast weisser, nadelförmiger Krystalle ab, die nach dem wiederholten Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 298° C. (uncorr.) besitzen; bei dieser Temperatur wird die Substanz braun und zersetzt sich unter lebhafter Gasentwicklung. Der Methyläther ist auch in Essigsäure und Benzol in der Wärme löslich, auch wird derselbe von verdünnten Laugen sehr leicht aufgenommen.

Die Analyse, vor Allem die Methoxylbestimmung zeigt, dass die Substanz nach der Formel $C_{16}H_{17}(CH_3)O_6$ zusammengesetzt ist.

- I. 0·2049 g Substanz gaben 0·4770 g Kohlensäure und 0·1120 g Wasser.
- II. 0·2515 » » 0·590 » » 0·1365 »
- III. 0·2220 » » 0·5167 » » 0·1209 »

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{17}(CH_3)O_6$
	I.	II.	III.	
C	63·58	63·97	63·47	63·75
H	6·07	6·03	6·05	6·25

Die Methoxylbestimmung, die ich nach der Methode von Zeisel vorgenommen habe, ergab folgende Resultate:

- I. 0·2038 g Substanz gaben 0·182 g Jodsilber, das entspricht 0·024 g Methoxyl.
- II. 0·2221 g Substanz gaben 0·185 g Jodsilber, das entspricht 0·0244 g Methoxyl.
- III. 0·2070 g Substanz gaben 0·169 g Jodsilber, das entspricht 0·02229 g Methoxyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{17}(CH_3)O_6$
OCH ₃	11·78	10·89	10·77	9·67

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Essigsäureanhydrid wirkt auf das Cedron nicht ein, die Bildung eines Acetylproductes erfolgt nur bei gleichzeitiger Gegenwart von entwässertem Natriumacetat.

Die Darstellung wurde in folgender Weise vorgenommen: 5 g der bei 100° getrockneten feingepulverten Muttersubstanz wurden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat während zwei Stunden auf 150° erhitzt. Der nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids im partiellen Vacuum hinterbliebene Rückstand wird in Wasser eingetragen, wodurch die Abscheidung einer röthlichgelbgefärbten, krystallinischen Masse eintritt. Nach dem Waschen und Trocknen wird dieselbe in Essigäther gelöst. Die von unlöslichen Flocken durch Filtration getrennte Lösung scheidet schon nach einigen Stunden beim Stehen im Vacuumexsiccator kleine, glänzende, fast weisse Prismen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt von 260° C. (uncorr.) zeigen. Das Acetylproduct ist weder in kaltem, noch in heissem Wasser löslich und wird nur von Essigäther und Essigsäureanhydrid leicht aufgenommen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz zeigt, dass dieselbe nach der Formel $C_{16}H_{17}(C_2H_3O)O_6$ zusammengesetzt ist.

I. 0·209 g Substanz gaben 0·4786 g Kohlensäure und 0·1150 g Wasser.
 II. 0·2314 » » 0·5291 » » 0·1254 » »

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{17}(C_2H_3O)O_6$
C	62·44	62·35	62·07
H	6·13	6·00	5·74

Die Acetylbestimmung, welche ich nach der Methode Wenzel ausgeführt habe, beweist, dass die Verbindung als Monoacetylproduct anzusprechen ist.

- I. 0·2427 g Substanz verbrauchten nach dem Verseifen $7·1 \text{ cm}^3$ $1/10$ -Normalkalilauge, das entspricht 0·03053 g Acetyl.
 II. 0·2638 g Substanz verbrauchten nach dem Verseifen $7·8 \text{ cm}^3$ $1/10$ -Normalkalilauge, das entspricht 0·03354 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{17}(C_2H_3O)O_6$
C_2H_3O	12·58	12·72	12·35

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass Cedron drei Hydroxylgruppen enthält, und zwar lässt sich der Wasserstoff der einen Hydroxylgruppe durch Methyl, respective durch Acetyl ersetzen. Ich habe mich weiterhin bemüht, die Form, in welcher die übrigen drei Sauerstoffe vorhanden sind, zu bestimmen und zunächst versucht, durch Einwirkung von Phenylhydrazin ein Hydrazon darzustellen. Dabei hat es sich gezeigt, dass Phenylhydrazin bei den verschiedenen Bedingungen ohne Einwirkung auf die Substanz ist. Es scheint demnach, dass Carbonylgruppen in der Substanz nicht präformirt sind.

Die weiteren Versuche, die ich ausgeführt habe, um die Constitution des Cedrons aufzuklären, haben beweisende Resultate einstweilen nicht ergeben, dürften jedoch zeigen, dass das Cedron kaum mehr als ein Benzolabkömmling zu betrachten ist, und will ich im Folgenden die Ergebnisse dieser Versuche beschreiben.

Einwirkung von schmelzendem Ätzkali.

Beim Verschmelzen der Substanz mit der fünffachen Menge Ätzkali färbt sich die Masse allmählig dunkel, nimmt vorübergehend eine braunschwarze Färbung an und entwickelt reichliche Mengen von Wasserstoff. So wie sich die Gasentwicklung mässigt, nimmt auch die Schmelze eine hellere Farbe an. Unterbricht man nun die Reaction, so kann man aus der in Wasser gelösten, mit Schwefelsäure angesäuerten Masse mit Äther eine kleine Menge einer Substanz extrahiren, die beim Abdunsten jedoch keine krystallinische Ausscheidung liefert. Phloroglucin war nicht nachzuweisen. Die wässrige Flüssigkeit liefert beim Abdestilliren ein saures Destillat, das mit Silberoxyd neutralisirt, beim Eindampfen ein krystallinisches Salz abschied.

Die Silberbestimmung in demselben ergab:

0·244 g Substanz gaben 0·1388 g Silber.

In 100 Theilen:

Ag 56·88.

Dieser Silbergehalt scheint darauf hinzuweisen, dass das Product ein Gemisch von essigsauerm und buttersauerm Silber darstellt (essigsaueres Silber verlangt 64·3, buttersaures 55·99% Silber).

Das Cedron wird demnach bei der Einwirkung von schmelzendem Ätzkali unter Bildung geringer Quantitäten von Fettsäuren total verbrannt.

Ebenso resultatlos wie die Kalischmelze verlief auch die

Einwirkung von Kaliumpermanganat.

Trägt man in die alkalische Lösung des Cedrons Kaliumpermanganat unter Erwärmen ein, so findet fast momentan die Abscheidung von Mangansuperoxyd statt. Filtrirt man, nachdem ein weiterer Verbrauch des Oxydationsmittels nicht stattfindet, die alkalische Flüssigkeit, so erhält man eine farblose Lösung, in welcher nicht einmal Oxalsäure aufzufinden war. Auch der abgeschiedene Braunstein enthält nicht die geringsten Spuren von organischen Substanzen. Die Verbindung wird dem-

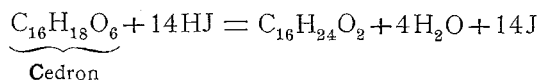
nach durch das Oxydationsmittel total verbrannt. Ebenso verläuft die Einwirkung des Kaliumpermanganats und der Chromsäure in saurer Lösung.

Ein charakteristisches Zersetzungsproduct konnte ich durch die

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure

erhalten. Erhitzt man je 1 g Cedron mit der zehnfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure im Einschmelzrohr auf 160° während 4—5 Stunden, so beobachtet man beim Abkühlen der Röhren, dass eine reichliche Jodabscheidung stattgefunden hat und eine dickige, braungefärbte, ölige Masse entstanden ist. Beim Öffnen der Röhren zeigte es sich, dass gasige Zersetzungsproducte nicht entstanden sind. Den Röhreninhalt habe ich mit schwefliger Säure behufs Entfernung des Jods versetzt und habe die Flüssigkeit mit Äther extrahirt. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterliessen beim Abdunsten eine zähflüssige, neutral reagirende Masse, die noch kleine Mengen von Jod enthielt. Ich habe deswegen das Product in Wasser vertheilt, mit etwas Natriumamalgam geschüttelt und die Lösung neuerdings mit Äther extrahirt. Nach dem Abdunsten kann eine farblose, syrupöse Masse erhalten werden, die sich nach dem Trocknen im Vacuum, ohne Zersetzung zu erleiden, destilliren lässt und nach einigen Wochen krystallinisch erstarrt. Sie siedet bei dem Druck von 16 *mm* zwischen 201° bis 203° C., ist in Wasser, verdünnter Kalilösung in der Hitze nur in sehr kleinen Mengen löslich und besitzt einen Geruch, der an den des Cedernholzes lebhaft erinnert. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Die Verbrennung ergab Werthe, aus welchen sich die Formel $C_8H_{12}O_3$ ableiten liess, welche jedoch mit Rücksicht auf den hohen Siedepunkt der Substanz wohl verdoppelt werden müsste, so dass die Entstehung der Verbindung sich durch die Gleichung



ausdrücken lässt.

0·2604 g Substanz gaben 0·738 g Kohlensäure und 0·2352 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}O$
C	77·29	77·41
H	10·03	9·62

Über Reactionen dieses Reductionsproductes konnte ich einstweilen nichts ermitteln, da die Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz zu gering war. Jedenfalls glaube ich annehmen zu können, dass der Verbindung ein ketonartiger Charakter zuzuschreiben ist.

Destillation mit Zinkstaub.

Unterwirft man ein Gemenge von 1 Theil Cedron und 50 Theilen Zinkstaub der trockenen Destillation, so treten reichliche Mengen nicht condensirbarer Dämpfe auf und gleichzeitig destillirt ein dunkelgefärbtes Öl, welches auch beim Stehen in der Kälte nicht krystallisirt. Aus diesem Öl kann man nach dem Waschen mit Kalilauge ein Product gewinnen, welches nach wiederholter Rectification völlig farblos ist und einen Geruch besitzt, der dem Mesityloxid gleicht. Das Öl zeigt auch den Siedepunkt von 132° C., der dem Mesityloxyd eigen ist, gab aber bei der Analyse Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_6H_{10}O$ berechneten nicht übereinstimmten.

0·1926 g Substanz gaben 0·4825 g Kohlensäure und 0·1678 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O$
C	68·32	73·46
H	9·67	10·20

Neben diesem bei 132° siedenden Producte haben sich noch eine Reihe anderer harziger Zersetzungsproducte gebildet,

so dass auch aus dem Zerfall bei der Destillation mit Zinkstaub auf die Constitution des Cedrons kein Rückschluss zu ziehen ist.

Es obliegt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für die Liebenswürdigkeit zu danken, mit der er mich in der Ausführung meiner Versuche mit Rath und That unterstützte.
