

Pharmacop. germanica	II. 1882	enthält	55 Reagenzien u. 12 volumetr. Lösungen
"	III. 1890 u. 94	"	89 "
"	IV. 1900	"	106 "
"	V. 1910	"	165 u. 12 volumetr. Lösungen und 62 Reagenzien für ärztliche Untersuchungen.

Tabelle I zeigt, daß die Gesamtzahl der offiziellen Arzneistoffe, bestehend aus Drogen und Chemikalien, die zusammenfassend als Simplicia aufgeführt sind, und Präparaten, teils chemischen, teils galenischen Charakters, während eines Jahrhunderts nur verhältnismäßig geringen Schwankungen unterworfen war. Daß es sich hierbei nur um eine scheinbare Stetigkeit handelt, geht aus den übrigen Tabellen hervor, die die qualitative Entwicklung der offizinellen *materia medica* illustrieren. Danach weist die Zahl der galenischen Präparate (Tab. II) seit 1872 durch die Ausschaltung vieler unwirksamer und schwach wirkender Zubereitungen einen starken Rückgang auf. Eine stetige Zunahme haben dafür die käuflichen Chemikalien erfahren. Im Gegensatz hierzu verringerte sich fortschreitend die Zahl der chemischen Präparate, für die in den Arzneibüchern Vorschriften enthalten sind. Auf das Doppelte gestiegen ist seit 1872 die Summe der organischen Verbindungen (Tabelle III und IV). Die offizinellen synthetischen Präparate, die bis 1872 nur in Gestalt weniger Ester usw. vorhanden waren, haben ihre Zahl in 40 Jahren sogar verfünfacht. Ebenso beweisend für die wachsende Bedeutung der synthetischen Arzneimittel ist der Inhalt der amtlichen Arzneitaxen, obwohl darin aus der Unsumme der wohlütigen (?) Erfindungen nur die wichtigsten und gangbarsten verzeichnet sind. Wie sich das Rüstzeug der Apotheke für die Untersuchung der Arzneistoffe vervollkommen hat, lehrt das Anwachsen der Reagenzien und volumetrischen Lösungen (Tabelle V).

[A. 140.]

Über Derivate des Anthrachinons.

Von Privatdozent Dr. LENHARD.

(Eingeg. 20./6. 1912.)

Gegenwärtig kann man nach zwei Methoden leicht zu Anthrachinonmercaptanen gelangen. Einmal nach G a t t e r m a n n, ausgeliend von Amino-anthrachinonen, die man in Rhodanide überführt und mit alkoholischem Kali verseift, und dann nach dem Elberfelder Verfahren, welches von Halogen-anthrachinonen ausgeht und diese mit alkoholischem Schwefelnatrium behandelt, wodurch Halogen gegen den Sulfhydrylrest ersetzt wird. Den Elberfelder Farbwerken verdanke ich nun einen vorzüglichen Stoff zur Gewinnung der Mercaptane nach beiden Verfahren: das 1-Amino-2-bromanthrachinon. Durch stufenweisen Ersatz des Broms und dann der Amidogruppe hoffte ich, zum Dithioalizarin zu gelangen, ein Versuch, der leider mißlang.

Die nachfolgenden Arbeiten habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Möller und Bechtel ausgeführt.

Ich habe zuerst das Bromatom gegen den Sulfhydrylrest ausgetauscht, dann Mercaptan, Disulfid, aliphatische Thioester, wie auch aromatische in großer Zahl und glattem Reaktionsverlauf herge-

stellte. Ich bin dann dazu übergegangen, die Amidogruppe zu acetylieren und benzoylieren, und habe so die entsprechenden Benzoylamino- und Acetyl-amino-2-thioäther erhalten.

Durch Austausch des Bromatoms in alkalisch-alkoholischer Lösung gegen Thiophenol- und p-Thiokresolrest bin ich zu Thiophenyl- und Thiotolyläther gelangt. Auch Dihalogenverbindungen setzen sich mit dem Natriummercaptid in glatter Reaktion um. Mit Äthylenbromid stellte ich so den Dithioglykoläther her, der nur äußerst schwierig krystallisiert zu erhalten ist, eine Erscheinung, die auch früher schon bei den Derivaten des 2-Mercaptans beobachtet wurde.

Auch Halogen an doppelt gebundenem Kohlenstoffatom reagiert beim Erhitzen in der Bombe. Es wurde so mit s-Dichloräthylen der Dithioacetylenäther erhalten. Auch hier wurde die Beobachtung gemacht, daß durch die Einführung einer doppelten Bindung eine Vertiefung der Färbung hervorgerufen wird.

Mit Jodcyan wurde das 1-Amino-2-rhodanid hergestellt.

Ich bin dann zu Versuchen übergegangen, auch die Aminogruppe in der 1-Stellung gegen den Sulfhydrylrest auszutauschen. Ich hoffte, das 1-Rhodan-2-bromanthrachinon zu erhalten, das ich nach der Elberfelder Reaktion in das Dithioalizarin überführen wollte. Die Diazotierung verlief leicht, und ich erhielt ein krystallisiertes Diazorhodanid. Beim Verkochen jedoch fand ein Zerfall der Nadeln statt, und es wurde eine amorphe Masse gewonnen, die nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Die Untersuchung ergab, daß eine Mischung von 1-Rhodan-2-brom- und 1-2-Dirhodanthrachinon vorlag. Mit alkoholischem Kali wurde eine violette Mercaptolösung erhalten. Halogenalkyle setzten sich mit ihr zu bromhaltigen Äthern um, die aber nicht analysenrein erhalten werden konnten. Da ich auf diese Weise zum freien Dithioalizarin nicht gelangen konnte, wollte ich wenigstens Äther dieses Stoffes herstellen.

Ich bin ausgegangen von den 2-Thioäthern, habe dann in der 1-Stellung das Rhodanid gebildet, verseift und mit Halogenalkylen umgesetzt. Ich gelangte auf diese Weise zum Dimethyläther, Diäthyläther, Methyläthyläther und Methylbenzyläther des Dithioalizarins.

Derartige Versuche sind auch mit anderen Ausgangsmaterialien in der Anthrachinonreihe schon durchgeführt worden.

Ich gehe nun zu neuen Derivaten über, die in der Anthrachinonreihe bislang noch nicht bekannt waren. Ich wollte aus 1-Amino-2-natriummercaptid mit Benzoylchlorid den Benzoylthioester oder das Benzoylamin des Benzoylthioesters erhalten. Bei niedriger Temperatur fand keine Einwirkung statt, bei höherer Ringschließung zum Phenylthiazol. Da ich den gleichen Stoff sowohl aus dem Thiomethyläthyl- und Benzyläther erhielt, schloß ich daraus, daß sich erst das Benzoylamin des Thioesters

gebildet hat, und daß daraus unter Austritt von Benzoësäure bzw. des entsprechenden Alkohols das Thiazol entstand. Eigentümlicherweise ist mir die gleiche Ringbildung beim Thiophenyläther nicht gelungen, vermutlich, weil die Phenylgruppe zu fest gebunden ist.

Mit Chlorkohlensäureester erhielt ich durch Einwirkung auf das Natriummercaptid schon in der Kälte die Bildung des Thiokohlensäureesters. Beim Versuch, mit Eisessig oder alkoholischem Kalium eine Spaltung zur 1-Amino-2-thiocarbonsäure herbeizuführen, trat unter Wasserabspaltung Ring schluß ein unter Bildung eines Hydroketothiazols bzw. eines Oxythiazols. Den Phenolcharakter der letztgenannten Verbindung festzustellen, gelang mir jedoch noch nicht.

Mit Chloressigester erhielt ich ebenfalls in glatter Reaktion die Bildung eines Thioglykolsäureesters. Wird dieser Ester mit Eisessig gekocht, so tritt ebenfalls Ringbildung ein unter Wasserabspaltung. Auf diese Weise wurde ein Dihydrothiazin des Anthrachinons gewonnen, ein Stoff, der ebenfalls in tautomeren Formen möglich ist.

Thiazolmercaptane, bei welchen der Sulfhydrylrest am Thiazolring haftet, waren in der Anthracinonreihe bisher nicht bekannt. Ich erhielt das Thiazolmercaptan durch Erhitzen des 1-Amino-2-natriummercaptids mit Schwefelkohlenstoff in der Bombe. Auch hier müssen bei dem gewonnenen Produkte zwei tautomere Formen vorliegen. Einmal das Thiazolmercaptan, für das die Darstellung von Äthern mittels alkoholischem Kali und Halogenalkylen spricht, und zweitens die Thiocarbonylverbindung. Auf die Existenz der letzteren schloß ich, weil es mir bis jetzt nicht gelang, durch Oxydation mit Ferricyankalium ein Disulfid aus ihm zu gewinnen.

Keton-Acetone reagieren in der Regel mit Mercaptanen derart, daß der Sauerstoff der Carbonylgruppe mit dem Wasserstoff zweier Sulfhydrylgruppen als Wasser austritt unter Bildung von Mercaptolen. Der gleiche Versuch mit dem 1-Amino-2-mercaptan und Aceton angestellt, führte zu einem Dimethylthiazol. In diesem Falle hat nur ein Molekül Anthrachinon mit dem angewandten Aceton reagiert, indem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe und ein Wasserstoffatom der Mercaptangruppe mit dem Sauerstoff des Ketons als Wasser austrat unter ringsförmiger Verkettung der Reste und Bildung eines Dimethylthiazols.

Als ich versuchte, aus dem 1-Amino-2-disulfid über die Diazoverbindung hinweg das 1-Diorthodan-anthrachinon-2-disulfid zu erzielen, erhielt ich statt des erwarteten Rhodanids ein Anthrachinon-1,2-diazosulfid, als ich die Diazosulfatlösung auf Eis ausgoß und das abgeschiedene Produkt untersuchte. Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, aus diesem Diazosulfid ein „Thianthren“ der Anthrachinonreihe zu gewinnen.

Ich gehe nun zu einer Reihe neuer Beobachtungen über.

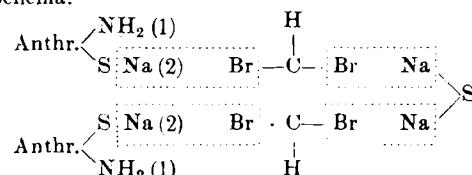
Gelegentlich der Darstellung des 1-Amino-2-disulfids brachte ich die feuchte Substanz in den Trockenschrank und erhitzte auf 200°. Die sonst bei 253° schmelzende Substanz schmolz nun auf einmal um 100° höher; es mußte mit derselben eine Veränderung vorgegangen sein. Das Disulfid war

in ein Monosulfid übergegangen. Eine Notiz in Beilsteins Handbuch sagt: Phenyldisulfid geht bei längerem Kochen in Monosulfid und freien Schwefel über. Hinsberg hat diese Versuche wieder aufgenommen und in der Benzol- und Naphthalinreihe durchgeführt. Er konstatierte, daß, wenn Disulfide auf hohe Temperaturen erhitzt werden, ein Zerfall in Mono- und Trisulfid eintritt ohne Abscheidung von elementarem Schwefel. Später habe ich, wie ich noch erwähnen werde, das Trisulfid in anderer Weise erhalten und konnte an seinen Eigenschaften feststellen, daß in meinem Falle in der Anthrachinonreihe jedenfalls der Zerfall nach Hinsberg nicht vor sich gegangen war. Zwar erzielte ich auch für Beilsteins Annahme zunächst keinen festen Anhaltspunkt, da ich elementaren Schwefel als solchen nicht nachweisen konnte. Dagegen wurde starker Geruch nach schwefeliger Säure bemerkbar. Das so gewonnene Monosulfid war nicht rein und hatte noch zu hohen Schwefelgehalt.

Reines Monosulfid wurde auf andere Weise erhalten: Auf 1-Amino-2-natriummercaptid (frei von überschüssigem Schwefelalkali) ließ ich berechnete Mengen 1-Amino-2-bromantrachinon 3 Stunden im Bombenrohre bei 110° einwirken, wobei sich ein braunrotes Produkt, das oberhalb 350° schmolz, schwer löslich war und sich nach der Krystallisation als reines Monosulfid erwies, ergab.

Trisulfid

Mit der Umsetzung der Alkalimercaptide mit Halogenalkylen beschäftigte, versuchte ich, ob das Tetrabromäthan auch auf das 1-Amino-2-natrium-mercaptid einwirkt. Ich arbeitete in Gegenwart von Schwefelnatrium und bekam sofort die Fällung eines aus feinen roten Nadeln bestehenden Produktes von dem F. 262°, das Produkt erwies sich als ein Trisulfid. Damals erklärte ich mir die Bildung nach zwei Möglichkeiten: 1. aus zwei Molekülen Mercaptid und einem Molekül Schwefelnatrium nach dem Schema:



2. Troeger und Hornung geben als allgemeine Bildungsweise von Trisulfiden an: die Einwirkung von Schwefelchlorid auf Mercaptide. Auch diese Auffassung wäre in meinem Falle möglich, wenn ein Molekül Tetrabromäthan mit einem Molekül Schwefelnatrium Schwefelbromid gebildet hätten nach der Gleichung:



Das Trisulfid zeichnet sich aus durch seine Löslichkeit in alkoholischen Alkalien und unterscheidet sich dadurch typisch von dem Monosulfid, das darin fast unlöslich ist.

Das Ergebnis dieser Versuche veranlaßte mich, zu untersuchen, ob diese Reaktion allgemeingültig ist in der Reihe des Anthrachinons. Ich habe dieselbe angestellt einmal mit dem einfachen 1-Natriummercaptid und mit dem 2-Natriummercaptid und alsdann mit dem 1-Amino-2,4-natriummercaptid.

konnte aber in keinem der drei Fälle eine Bildung von Trisulfid erzielen. Dies veranlaßte mich, auf den Versuch mit 1-Amino-2-natriummercaptopid nochmals näher einzugehen, und da stellte sich nun heraus, daß das 1-Amino-2-disulfid schon beim Umkristallisieren aus Pyridin und ohne Auftreten einer Gasentwicklung — Acetylen — mit überraschender Leichtigkeit in Trisulfid übergeht. Diese Trisulfidbildung vollzog sich sogar so leicht, daß es mir fast niemals gelang, ein krystallisiertes Disulfid zu erzielen.

Das Merkwürdigste an dieser Umwandlung war aber, daß ich in keinem einzigen Falle eine Bildung von Monosulfid beobachten konnte (Hinsberg), das ja durch seine enorme Schwerlöslichkeit sich bemerkbar gemacht haben müßte. Es blieb also schließlich als Erklärung für die Entstehung des Trisulfids in der 2-Reihe nur die Annahme übrig, daß der aufgenommene Schwefel dem hartnäckig zurückgehaltenen Schwefelnatrium entnommen sein mußte.

Einmal bei diesen Versuchen angelangt, war es nun auch interessant, das Allgemeinverhalten der Disulfide in den verschiedenen Stellungen im Anthrachinonkerne bei hohen Temperaturen zu untersuchen, um entscheiden zu können, ob Beilsteins oder Hinsbergs Ansicht in der Anthrachinonreihe die richtige sei.

Als ich das vorhin erwähnte 1-Amino-2-4-dibromanthrachinon in der stillen Absicht, aus ihm das Trithiopurpurin zu gewinnen, bearbeitete, veranlaßte ich zunächst den Austausch der Bromatome gegen den Sulfhydrylrest. Es trat glatte Reaktion ein. Aus dem gewonnenen Dimercaptid stellte ich Äthyl-, Methyl- und Benzylthioäther her, welche die Eigenschaft aller 2-Derivate, schlecht zu krystallisieren, zeigten. Nur der Benzylthioäther war sehr schön krystallisiert zu erhalten. Durch Einwirkung von Äthylenbromid erhielt ich einen Dithioglykoläther zwischen einem Molekül Anthrachinonderivat und einem Molekül Äthylenbromid. Mit dem Mercaptan stellte ich auch eine blaue Ausfärbung her, die einen Stich ins Rote zeigte. Während die Ausfärbung mit dem 2-Mercaptan schmutzig gelb, die mit dem 1-Amino-2-mercaptopan intensiv ziegelrot war, trat bei dem Eintritt einer weiteren SH-Gruppe in die 4-Stellung, wo der färbende Einfluß am größten ist, eine weitere Vertiefung der Farbnuance zum rotstichigen Blau ein. Als ich aus dem Dimercaptan das Di-disulfid durch Oxydation mit Luft gewinnen wollte, erhielt ich nur Schmieren, mit Ferricyankalium dagegen einen flockigen Niederschlag, der aber zuletzt nicht krystallisiert zu erhalten war. Beim Versuch, das Disulfid aus Pyridin umzukristallisieren, erlitt dasselbe eine eigenartige Veränderung. Es fand auch hier Abspaltung von Schwefel statt. Das trockene Rohprodukt wurde vor der Aufnahme in Pyridin erst mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, um ev. den aus Schwefelnatrium stammenden Schwefel zu entfernen. Alsdann wurde aus Pyridin umkristallisiert oder auf 160° im Trockenschrank erhitzt. Hierbei trat wiederum intensiver Geruch nach schwefeliger Säure auf. Das aus Pyridin gewonnene krystallinische Produkt ist mit gelben Schwefelnadeln durchsetzt, die ausgelesen oder durch Extraktion im Soxhletapparat gewonnen wer-

den können. Das zurückbleibende Produkt ist ein Monodisulfid.

Da ich, wie ich schon erwähnte, beim 1-Amino-2-disulfid den analogen Vorgang in der 2-Stellung wahrgenommen hatte, habe ich angenommen, daß auch hier in der 2-Stellung das eine Schwefelatom ausgetreten ist, da der Austritt desselben in der 4-Stellung eine Verzerrung des Moleküls und eine gewisse Spannung in demselben hervorrufen müßte und daher von vornherein unwahrscheinlich ist. Daran anschließend habe ich nun das Verhalten der Disulfide bei höheren Temperaturen untersucht. Es wurde dafür herangezogen:

1. 2 einfache Disulfide:

- a) das 1-Disulfid,
- b) das 2-Disulfid.

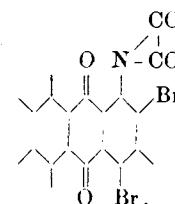
2. 2 substituierte Disulfide:

- a) das 1-Amino-2-disulfid,
- b) das 1-Amino-2-4-disulfid.

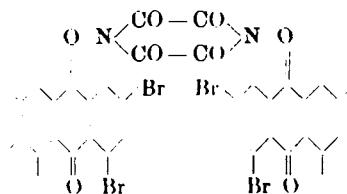
Ich setzte diese der Reihe nach verschieden hohen Temperaturen aus, wobei ich die einzelnen Substanzen sowohl im Trockenschrank wie auch im Bombenrohre erhitzte. Das Resultat meiner Beobachtung ist folgendes: Die einfachen Disulfide sind außerordentlich beständig, sogar das 2-Disulfid. Sie lassen sich schmelzen, ohne eine Umwandlung unter Schwefelabspaltung zu erfahren. Schmelzpunkt und Analyse haben nach dem Erhitzen wieder die gleichen Werte ergeben. Bei den substituierten Disulfiden fand dagegen jeweils die Abspaltung eines Atoms Schwefel statt. Nach den bisherigen Beobachtungen scheint für diese nur die 2-Stellung in Frage zu kommen. Diese Beobachtung würde die Eigentümlichkeit der 2-Stellung, die ja auch sonst sich von der 1-Stellung unterscheidet, noch vermehren. Das Wichtigste an der Durchführung der Versuche bestand nun aber darin, daß eine Bildung von Trisulfid in keinem der untersuchten Fälle beobachtet werden konnte. Daher scheint in der Anthrachinonreihe der Reaktionsverlauf nach Beilsteins Ansicht vor sich zu gehen, also ein Zerfall einzutreten in Monosulfid und elementaren Schwefel.

Mit der Wiederholung dieser Versuche bin ich noch beschäftigt.

Ich habe nun in Gemeinschaft mit Herrn Bechtele noch Versuche anderer Art mit Anthrachinonabkömmlingen angestellt. Ich habe das im Handel leicht zugänglich gewordene Oxalylchlorid, verdünnt mit absolutem Äther, auf Aminoanthrachinone ebenfalls in absolut ätherischer Suspension einwirken lassen, und zwar zunächst auf das 1-Amino-2-4-dibromanthrachinon. Ich vermutete, daß hierbei das Oxamidderivat gebildet würde, erhielt jedoch an seiner Stelle ein Oximidderivat folgender Konstitution:



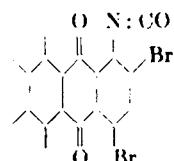
Möglich wäre ja auch ein Derivat folgender Konstitution gewesen:



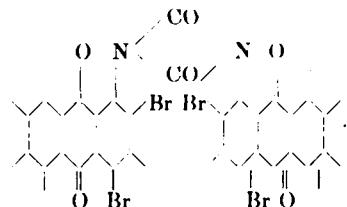
Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, daß nur eine Oximidverbindung entstanden war. Ich habe nun zahlreiche und verschiedenartige Oximidoderivate von Amidoanthraquinonen hergestellt, die alle sehr schön kristallisierte, meist gelb gefärbte Stoffe sind. Zum Unterschied vom einfachen Oximid sind sie alle sehr beständig und schwache Küpenfarbstoffe.

Läßt man Anilin, selbst im Bombenrohr, auf die Oximide des Anthraquinons einwirken, so findet keine Reaktion statt. Setzt man aber Borsäure zu, so findet Reaktion statt unter Rückbildung des Amins und Entstehung von Oxanilid.

Als ich das 1-Amino-2,4-dibromanthraquinon mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff im Bombenrohr mit Oxalylchlorid 3 Stunden lang auf 130° erhitze, erhielt ich einen Stoff, dessen Konstitutionsaufklärung anfänglich Schwierigkeiten verursachte. Nach den Analysen mußte entstanden sein: entweder



oder



Die angestellten Versuche ergaben, daß das letztere Produkt entstanden war. Mit der Fortführung dieser Arbeiten bin ich noch weiterhin beschäftigt.

[A. 148.]

Über die bei der Leimung der Papiermasse mit Harz, Soda, schwefelsaurer Tonerde und natürlichem Wasser stattfindenden chemischen Reaktionen.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des Dr. Edmund L. Neugebauer in Warschau.

(Eingeg. 20.5. 1912.)

Im Juli des Jahres 1827 meldete sich bei dem Papierfabrikanten L. Piette in dem luxemburgischen Städtchen Arlon ein Mann von unscheinbarem Äußeren in ordinärster Kleidung, um Arbeit bittend. Als Piette antwortete, daß er ihm keine Arbeit geben könne, da die Fabrik augenblicklich

im Stillstand sei, erklärte der Ankömmling, daß er der Erfinder des Leimens des Papiers in der Masse (collage à la cuve) sei, und zeigte eine Broschüre vor, welche den Titel trug: „Verfahren, das Papier in der Masse, im Augenblick der Fabrikation zu leimen.“ Von Illig, Papierfabrik in Erbach, Frankfurt a. M. 1806.

Piette, welcher diesen Vortall in Nr. 6 des Jahrganges 1885 des „Journal des Fabricants de Papier“¹⁾ beschreibt, fügt ebendort hinzu:

„Es ist unbestreitbar, daß Illig²⁾ der Erfinder des Leimens in der Masse, welches in der Papierfabrikation eine wahrhafte Revolution hervorgebracht hat, gewesen ist. Ihm also gebührt diese Ehre und wir sind ihm die öffentliche Anerkennung um so mehr schuldig, als ihm nie ein anderer Lohn dafür zuteil wurde. Er ist gestorben, unbekannt und ohne Anerkennung in einem dem Elend nahen Zustande.“

Die oben erwähnte Broschüre Illigs stellt ohne Zweifel eines der interessantesten Dokumente aus der Geschichte der technischen Chemie dar. Die Hauptgrundlagen der Harzleimung sind dort mit einer solchen Präzision festgelegt, und die Schlußfolgerungen aus den chemischen Reaktionen so logisch ausgeführt, daß man von Verwunderung erfüllt wird, wie ein Mann, ausschließlich Praktiker und von Fach Uhrmacher, im Jahre 1806, als die Lehre von der Chemie sich im Anfangsstadium der Entwicklung befand, eine derartige Abhandlung schreiben konnte.

Wie verlautet, existiert von dieser Arbeit nur noch ein einziges Originalexemplar. Dieses befindet sich im Besitze C. Hofmanns, des Autors des oben zitierten Handbuchs der Papierfabrikation. Es ist daher mit Anerkennung zu erwähnen, daß die in Berlin erscheinende Papierzeitung im Jahrgang 1887 diese Arbeit mit allen Eigenarten und Fehlern des Originals zum Abdruck gebracht hat.

Die Leimung der Papiermasse im Holländer erfolgt vorwiegend wie folgt: Zur gemahlenen und mit Wasser entsprechend verdünnten Papiermasse fügt man eine Lösung von schwefelsaurer Tonerde. Nach gründlicher Durchmischung gießt man die Leimlösung — das ist eine Lösung von harzsaurem Natron mit aufgeschwemmtem feinstens verteilten freien Harz — hinein und zum Schluß wieder eine Portion von schwefelsaurer Tonerdelösung.

Die beiden Hauptreaktionen sind demnach folgende:

a) die Einwirkung der schwefelsauren Tonerde

¹⁾ Siehe auch Handbuch der Papierfabrikation von C. Hofmann, 2. Ausgabe, Berlin 1891, S. 375.

²⁾ Eigentlich die Brüder Louis und Moritz Illig, Söhne des Besitzers einer Papiermühle in Erbach in Hessen. Moritz, von Fach Uhrmacher, siedelte sich in Darmstadt an und ging dann als Papiermacher in die Welt. Auf dieser Wanderung traf er in Arlon mit Piette zusammen. Moritz starb 1845 in Darmstadt, Louis ebendort im Jahre 1836. Das Hauptverdienst bei der Erfindung wird Moritz Illig zugeschrieben. Sehr ausführliche Angaben hi-rüber sammelte und veröffentlichte C. Hofmann in dem oben zitierten Werke.