

dation der Gallussäure. Wenn man eine geringe Menge von Kaliumnitrit zu einer Lösung von Gallussäure in kaltem Wasser giebt, so wird diese dunkel und Gasblasen entweichen. Beim Ausschütteln der Lösung mit Aether, Verdampfen des Extracts zur Trockne und Behandlung der so erhaltenen krystallinischen Masse mit kaltem Wasser erhält man als unlöslichen Rückstand eine Substanz, die dem Purpurogallin in Aussehen und Eigenschaften gleicht.

Fügt man eine Spur von salpetriger Säure zu Purpurogallin, welches in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst ist, so geht die rothe Farbe der Lösung in ein intensives Violet über. Diese Reaction ist äusserst empfindlich und charakteristisch. Mit sehr geringen Mengen der Substanz lässt sich dieser Versuch derart ausführen, dass man sie in Schwefelsäure gelöst 1—2 Minuten den aus concentrirter Salpetersäure entweichenden Dämpfen aussetzt. Die violette Farbe verschwindet indessen bald. Fügt man Kaliumnitrit zu der Schwefelsäure-Lösung, so entsteht ebenfalls dasselbe intensive Violett.

666. C. Graebe: Ueber Auramin.

(Eingegangen am 1. December.)

In dem diesjährigen Maiheft des *Moniteur scientifique* habe ich einige Resultate einer Untersuchung über Auramin mitgetheilt. Inzwischen ist eine Arbeit von Baither¹⁾ erschienen, welche dieses Gebiet bis zu einem gewissen Grad berührt, und kürzlich hat W. Fehrmann²⁾ eine Abhandlung über Auramin veröffentlicht. Aus der letzteren geht nun hervor, dass meine Publikation den deutschen Fachgenossen nicht allgemein bekannt geworden ist. Ich theile daher auch an dieser Stelle meine Resultate mit und gehe in erster Linie ausführlicher auf die Entdeckung der Phosgenfarbstoffe ein, da dieselbe bisher nicht genügend klargelegt ist und es mir möglich ist, mich auf verschiedene Actenstücke zu stützen.

Hrn. A. Kern gebührt das Verdienst, die Anregung zur industriellen Benutzung eines so schwierig zu handhabenden Körpers wie das Kohlenoxychlorid gegeben zu haben, indem er dasselbe zur Gewinnung des von Michler 1876 entdeckten Tetramethyldiamidobenzophenons benutzte und letzteres in das sogen. Krystallviolett, salzsaures

¹⁾ Diese Berichte XX, 1731.

²⁾ Diese Berichte XX, 2844.

Hexamethylrosanilin nach A. W. Hofmann's Untersuchung, überführte. Die ersten Versuche im Grossen wurden von demselben zu Anfang des Jahres 1883 in der chemischen Fabrik der Herren Bindschedler & Busch in Basel angestellt. Kern hatte das erwähnte Keton zu Tetramethyldiamidobenzhydrol reducirt und aus diesem durch Condensation mit Dimethylanilin entsprechend der Hemilian'schen Synthese von Triphenylmethan, ein Leukoderivat (Hexamethylparaleukanilin) erhalten, welches durch Oxydation in Krystallviolett übergeht. Diese Methode bildet den Gegenstand eines später von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik genommenen Patents¹⁾.

Nachdem durch die Versuche von Kern der Beweis geliefert war, dass Phosgen fabrikmässig dargestellt und angewandt werden kann, wurde infolge eines im Frühjahr 1883 abgeschlossenen Vertrages zwischen der Firma Bindschedler & Busch und der B. Anilin- und Soda-Fabrik die weitere Ausarbeitung dieses Gebiets in diesen beiden Fabriken in Angriff genommen. Aus der gemeinschaftlichen Untersuchung der Herren Kern und Caro ergab sich als erstes Resultat die Beobachtung, dass violette Farbstoffe direct durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin und ähnliche Basen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen. Dasselbe ist in einem Patent niedergelegt, welches vor obigem eingereicht worden war²⁾. Gestützt auf die Synthese von Aurin aus Dioxybenzophenon und Phenol unter Mitwirkung von Phosphorchlorür nach Caro und Graebe fand Caro, dass auch das Keton von Michler sich mit den aromatischen Basen durch Mithülfe der Phosphorchloride zu Triphenylmethanfarbstoffen condensiren lässt, wobei als Zwischenproducte Chloride entstehen, die sich von dem angewandten Keton herleiten und auch isoliren lassen.

Dieses wichtige Resultat wurde gleichfalls durch die Herren Kern und Caro weiter studirt und führte zu dem Verfahren, auf dem heute die Gewinnung des Krystallvioletts und ähnlich constituirter blauer und grüner Farbstoffe beruht und Gegenstand eines umfangreichen Patents bildet³⁾.

Im weiteren Verlaufe ihrer Versuche, das Tetramethyldiamidobenzophenon technisch zu verwerthen, gelangten die Herren Kern und Caro zur Entdeckung des Auramins und der substituirten Auramine. Wie in dem betreffenden Patent⁴⁾ angeführt ist, wirkt Ammoniak nicht auf das Michler'sche Keton, dagegen leicht und schon in der Kälte auf die aus letzterem mit Phosphorchlorür oder Phosphoroxychlorid erhaltenen Halogenderivate. Eine bequemere Darstellung lieferte

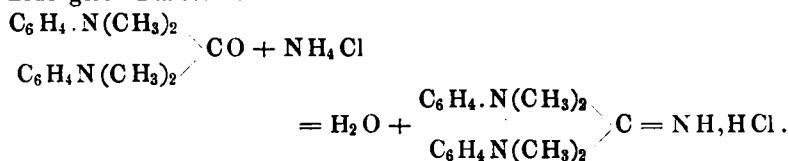
¹⁾ D. R.-P. No. 27062 (23. October 1883). Diese Berichte XVII, Ref. 244.

²⁾ D. R.-P. No. 26016 (21. August 1883). Diese Berichte XVII, Ref. 60.

³⁾ D. R.-P. No. 27889 (18. December 1883). Diese Berichte XVII, Ref. 339.

⁴⁾ D. R.-P. No. 29060 (11. März 1884). Diese Berichte XVII, Ref. 452.

aber die Mithilfe von Chlorzink. Wird Tetramethyldiamidobenzophenon mit Salmiak und Chlorzink auf 150—160° erhitzt, so entsteht der neue gelbe Farbstoff.



Seit 1884 ist das Auramin in den Handel gekommen und hat namentlich als Mischfarbe mit anderen basischen Farbstoffen, die mit Tannin gebeizte Baumwolle färben, grossen Werth erlangt. An Stelle des Chlorammoniums oder anderer Ammoniaksalze kann auch Acetamid¹⁾ oder Harnstoff²⁾ benutzt werden. Ferner lässt sich nach Kern das Michler'sche Keton durch Tetramethyldiamidothiobenzophenon ersetzen.

Da es nach der Bildungsweise des Auramins ziemlich wahrscheinlich war, dass dieser Farbstoff die Gruppe, C:NH, enthalte, so unternahm ich, unterstützt von meinem damaligen Assistenten, Herrn Dr. Schudel, die Untersuchung desselben, um genauere Kenntniss über das Verhalten dieser Atomgruppierung zu gewinnen und dieselbe zur Beurtheilung der Constitution des Phtalimids benutzen zu können, worauf ich an einer anderen Stelle zurückkommen werde.

Eigenschaften des Tetramethyldiamidobenzophenons, $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

Während nach Michler der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 179° liegt und derselbe später von Wichelhaus wie von Baither zu 178° angegeben wird, schmilzt das Tetramethyldiamidobenzophenon nach Fehrmann bei 172—172,5°. Nach meinen Beobachtungen sind gleichfalls die älteren Angaben zu hoch. Ich habe den Schmelzpunkt bei 174° (Quecksilberfaden ganz im Bad) gefunden, und zwar übereinstimmend für Tetramethyldiamidobenzophenon, welches aus dem technischen Product durch Umkrystallisiren oder aus dem Auramin oder aus dem unten besprochenen Thioketon erhalten war. Das Tetramethyldiamidobenzophenon destillirt bei einer über 360° liegenden Temperatur; doch wird dabei ein erheblicher Theil zersetzt. Gut gereinigt erscheint das Michler'sche Keton fast farblos, doch besitzt es meiner Ansicht nach einen ganz schwach gelblichen Stich. Schmilzt man es, so nimmt es im geschmolzenen Zustand immer eine deutlich

¹⁾ D. R.-P. No. 38433 (3. Juni 1886). B. Anilin- und Soda-Fabrik. Diese Berichte XX, Ref. 156.

²⁾ D. R.-P. No. 31936, Ewer & Pick.

gelbe Farbe an. Ferner ist die alkoholische Lösung, selbst wenn man ein Alkali zufügt, gelb. Ich glaube daher, dass man das Tetramethyldiamidobenzophenon als schwach gelbgefärbte Substanz ansehen muss. Deutlich und unzweifelhaft gelb gefärbt erscheinen die Lösungen der Ketonbase in verdünnten Säuren. Auch durch Fällen der Lösung des Chlorhydrats mit weinsauerm oder oxalsaurem Ammoniak erhält man gelbe Niederschläge.

Leitet man Salzsäure in eine Lösung des Auramins in Chloroform, so tritt sofort Gelbfärbung ein, dann scheidet sich ein farbloses Salz aus, welches mit dem von Fehrmann beschriebenen übereinstimmt und durch Feuchtigkeit leicht gelb wird.

Auramin.

Der Name Auramin ist dem Farbstoff, welcher als Chlorhydrat in den Handel kommt, beigelegt worden und wird wohl in diesem Sinne weiter benutzt werden. Für die Bezeichnung der anderen Salze sowie der phenylirten oder äthylirten Derivate wäre es aber zweckmässiger, das Wort Auramin für die Base selbst anzuwenden, wie dies Fehrmann vorgeschlagen hat. Um Verwechslung zu vermeiden, könnte man das technische Auramin von dem Auramin im wissenschaftlichen Sinne dadurch unterscheiden, dass man Letzteres Auraminbase nennt, aber für die anderen Salze und Derivate nur das Wort Auramin benutzt, also Auraminjodhydrat statt jodwasserstoffsäure Auraminbase, und Phenylauramin statt Phenylauraminbase. Logischer wäre es wohl, auch das technische Auramin als salzsaures Auramin zu bezeichnen, doch wird sich dies in der Farbstoffchemie kaum durchführen lassen.

Auraminbase. Die Zusammensetzung der reinen Base entspricht sowohl im lufttrockenen Zustand wie bei 100° der Formel $C_{17}H_{21}N_3$. Sie enthält keinen Sauerstoff, wenn sie frei von Tetramethyldiamidobenzophenon ist. Vollkommen rein erhielt ich sie aus Auramin, welches aus Alkohol umkrystallisiert war und welches durch Ammoniak zersetzt wurde, wobei Erwärmen zu vermeiden ist. Eiskühlung, wie Fehrmann angiebt, hatte ich nicht angewendet, doch dürfte sich diese empfehlen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	76.40	76.43	75.98 pCt.
H	7.87	8.12	7.89 „
N	15.73	15.68	15.23 „

Bei einer Probe, die aus Auramin durch Zersetzung mit Ammoniak bei Wasserbadtemperatur zersetzt worden war, wurden nur

13.70 pCt. Stickstoff gefunden. Das technische Product direct mit Ammoniak zersetzt lieferte 14.0 pCt.

Auch beim Auflösen der Base in heissem Alkohol beobachtet man Ammoniakentwicklung. Gefällt oder krystallisirt erscheint die Base farblos, aber am Licht im Exsiccator über Kalk färbt sie sich rasch gelb. Die alkoholischen Lösungen sind gelb gefärbt und behalten auch diese Färbung, wenn man Aetzkali hinzufügt. Sie schmilzt bei 136°. Sie ist viel löslicher wie das Michler'sche Keton; Alkohol löst sie reichlich und ebenso ist sie in Aether leicht löslich, während das Keton sich darin kaum löst. Wie noch unten besprochen werden wird, entspricht ihre Constitution der Formel: $[C_6H_4N(CH_3)_2]CNH$. Es konnte aber bisher aus demselben weder ein Acetyl- noch ein Nitrosoderivat dargestellt werden.

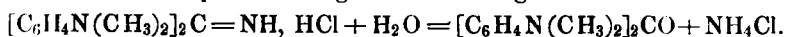
Chlorhydrat. Das technische Auramin enthält ein Molekül Salzsäure und ist der Formel $C_{17}H_{21}N_3 \cdot HCl + H_2O$ entsprechend zusammengesetzt. Zu meinen Versuchen diente das Auramin O der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Diese Marke entspricht dem vollwerthigen Farbstoff, während das Auramin I und das Auramin II durch Dextrin abgeschwächt sind.

Obiges Chlorhydrat lässt sich am Besten aus heissem Alkohol krystallisiren; man erhält es dann in prachtvollen, goldgelben Blättchen. Auch aus warmem Wasser kann man es umkrystallisiren, man darf aber das Wasser nicht über etwa 70° erwärmen. In kaltem Wasser ist das Auramin viel weniger löslich wie in heissem. Die gelben Blättchen, welche sich beim Erkalten ausscheiden, erscheinen unter dem Mikroskop als sechseckige Tafeln.

Die Analyse der lufttrockenen Krystalle entspricht der obigen Formel.

	Berechnet	Gefunden
C	63.45	63.44 pCt.
H	7.15	7.41 »
N	13.06	13.19 »
Cl	11.04	10.88 »

Beim Erwärmen entweicht erst das Krystallwasser und dann schmilzt das Salz bei 267°. Kocht man die wässrige Auraminlösung, so bemerkt man die Ausscheidung von Tetramethyldiamidobenzophenon, welches sich entsprechend folgender Gleichung bildet:



Wie schon in dem Patent der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik angegeben, bewirken Mineralsäuren diese Umwandlung vollständig und zwar langsam in der Kälte und rasch beim Erwärmen.

Durch Anilin wird, wie in demselben Patent angegeben, beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des ersteren, unter Entwicklung von Ammoniak Phenylauramin gebildet. Fehrmann hat diese Thatsache durch Analyse des so erhaltenen salzsauren Phenylauramins bestätigt.

Die Farbe der verdünnten Auraminlösungen ist gelb, concentrirte heisse Lösungen sind dunkel braungelb. Diese heiss gesättigten wässerigen Lösungen liefern ein sehr charakteristisches Spectrum. Dasselbe besteht aus zwei hellen Bändern, einem sehr glänzenden im Roth vom 28. bis 42. Theilstrich der Bunsen-Kirchhoff'schen Scala (D bei 50 und B bei 28) und einem weniger intensiven Band im Gelb vom Theilstrich 52 bis 56. Verdünnt man die Lösung, so verbreiterten sich die beiden hellen Bänder und verschmelzen. Bei einer gewissen Concentration erhält man ein einziges helles breites Band von etwa der Mitte des Roths bis zum Anfang des Grüns vom Theilstrich 27 bis zu 62. Die verdünnten hellgelb gefärbten Lösungen bewirken nur eine schwache Absorption im äussersten Roth und dann eine stärkere des brechbarsten Theils des Spectrums vom Theilstrich 75 an.

Auraminjodhydrat, $C_{17}H_{21}N_{31}HJ$. Wie schon in dem ersten Patent über Auramin angeführt, gehört das Jodhydrat wie das Sulfo-cyanat zu den schwerlöslichsten und charakteristischsten Salzen des Auramins. Jodkalium fällt es aus den Auraminlösungen in Form eines gelben Niederschlags, der aus mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Säulen besteht. Das Salz enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 267—268°.

	Berechnet	Gefunden
C	51.65	51.10 pCt.
H	5.57	5.75 »
N	10.63	10.41 »
Cl	32.15	31.77 »

Auraminsulfo-cyanat. Auraminlösungen werden durch Rhodankalium gelb gefällt. Das so erhaltene Salz schmilzt bei 200—210° und entspricht die Menge der Sulfo-cyansäure der Formel,

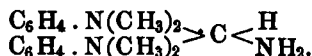


	Berechnet	Gefunden
CNSH	17.1	16.9 16.8 pCt.

Reduction des Auramins.

In alkoholischer Lösung wird Auramin leicht in eine zwei Atome Wasserstoff mehr enthaltende Verbindung übergeführt, für welche ich den Namen Leukauramin vorschlage. Man löst die Auraminbase in nicht zu viel Alkohol, giebt Natriumamalgam zu und lässt die Reduction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, deren Menge nach und nach zunimmt. Man kann auch an Stelle der Base das Chlorhydrat nehmen; es ist dann nicht erforderlich, die zum Lösen desselben nöthige Alkoholmenge anzuwenden, da die in Freiheit gesetzte Base sich in einem geringeren Volum desselben löst. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Leukauramin in Form farbloser Krystalle,

die bei 135° schmelzen. Vom Auramin unterscheiden sie sich leicht durch die viel geringere Löslichkeit in Alkohol, durch die Krystallform und durch die unten erwähnten Farbenreactionen. Die Analyse führt zur Formel $C_{17}H_{23}N_3$, welche in folgender Weise weiter aufzulösen ist:



	Berechnet	Gefunden	
C	75.83	75.73	75.25 pCt.
H	8.56	8.64	8.26 „
N	15.61	15.93	15.28 „

Uebergiesst man die Base mit concentrirter oder mässig verdünnter Salzsäure, so färbt sie sich grünlich, löst sich aber dann farblos und man erhält nach Wasserzusatz ganz farblose Lösungen. Fügt man Wasser zu der Base und der Salzsäure, ehe alles gelöst, so nimmt die Flüssigkeit eine bläuliche Farbe an, entfärbt sich aber beim Stehenlassen. Uebergiesst man das Leukauramin mit Eisessig, so entsteht sofort eine intensiv blaue Flüssigkeit. Verdünnte Essigsäure liefert nur schwach blaugefärbte Lösungen, welche aber beim Erwärmen gleichfalls intensiv blau werden. Beim Stehen entfärben sich diese letzteren Flüssigkeiten vollständig, nehmen aber beim Erwärmen wieder die Färbung an. Auch in geschmolzenem Phenol löste es sich mit blauer Farbe, während sich die Auraminbase mit gelber Farbe löst. Das Leukauramin ist in Wasser kaum, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Fügt man zu der farblosen Lösung des Leukauramins in verdünnter Schwefelsäure Kaliumpermanganat, so wird dies rasch entfärbt und man erhält eine Flüssigkeit, welche die gelbe Farbe des Auramins besitzt. Eisenchlorid färbt gleichfalls die Lösungen des Leukauramins gelblich roth; die Oxydation geht aber leicht weiter und man beobachtet Chinongeruch.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Auramin.

Durch die Thatsache, dass im Auramin der Stickstoff so leicht gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, wurde ich veranlasst zu versuchen, wie sich Schwefelwasserstoff gegen Auramin verhält. In Uebereinstimmung mit Fehrmann erhielt ich einen schwefelhaltigen, schön krystallisirten, intensiv roth gefärbten Körper, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{17}H_{20}SN_2$ entspricht.

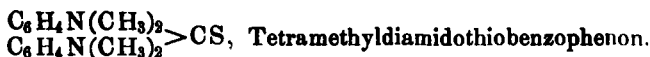
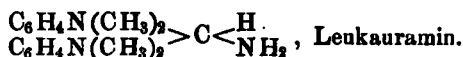
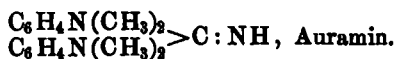
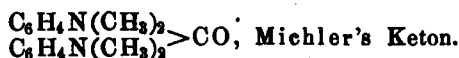
	Berechnet	Gefunden
S	11.26	11.45 pCt.

Doch bin ich zu anderen Resultaten in Betreff des Schmelzpunkts gelangt und stimmt der von mir erhaltene Körper vollständig mit dem von Baither beschriebenen überein. Ferner habe ich mich durch directen Vergleich überzeugt, dass derselbe identisch mit einem Prä-

parat ist, welches Hr. Dr. Kern so freundlich war, mir zu schicken. Bei Anwendung von reinem Auramin erhielt ich, wie Fehrmann, fast die theoretische Ausbeute. Man kann aber zur Darstellung des Tetramethyldiamidothiobenzophenons direct das käufliche Auramin verwenden und habe ich bei verschiedenen Versuchen aus 10 g Auramin O direct etwa 6—7 g Thioketon vom Schmelzpunkt 190—195° und noch eine gewisse Menge weniger reines Product erhalten. Aus einer Reihe von Darstellungen führe ich folgende an. 5 g Auramin O wurden unter guter Abkühlung mit Ammoniak versetzt; die ausgeschiedene Base abfiltrirt und ausgewaschen und nachdem die Flüssigkeit möglichst gut abgesaugt war, noch feucht in 50 ccm Alkohol (95 pCt.) gelöst. Darauf wurde erst kalt Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach 2—3 Minuten die Temperatur durch Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich erhöht und schliesslich bis zum Sieden des Alkohols gesteigert. Das Kölbchen war mit einem Rückflusskühler verbunden. Die Flüssigkeit hatte sich rasch roth gefärbt, dann begann Ausscheidung rother Krystalle und nach einer Viertelstunde war die Reaction vollendet. (Bei Anwendung grösserer Mengen wurde etwa eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet.) Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und die ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Es wurden so 3.3 g Thioketon erhalten, welches bei 196° schmolz und als fast rein angesehen werden kann. Der Schmelzpunkt stieg durch weiteres Reinigen noch etwas; am leichtesten wurde dies durch Uebergiessen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chloroform erreicht. Das Ungelöste wurde abfiltrirt und mit etwas Alkohol gewaschen; es zeigte dann den von Baither beobachteten Schmelzpunkt 202°. Aus der Mutterlauge wurde bei obiger Darstellung noch 0.5 g weniger reines Product gewonnen. Meine Absicht, diese durch ihre schöne Färbung ausgezeichnete Verbindung in meinem Laboratorium weiter untersuchen zu lassen, habe ich aufgegeben, da inzwischen die Arbeit von Baither erschienen ist.

Constitution des Auramins.

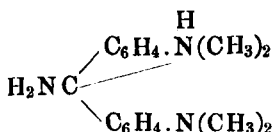
Bildung wie chemisches Verhalten der besprochenen Verbindungen stimmen offenbar mit den folgenden Constitutionsformeln überein:



Da letztere Verbindung beim Erhitzen mit Zinkstaub nach den Versuchen von Baither in das bei 91° schmelzende Tetramethyldiamidodiphenylmethan übergeht, welches mit grösster Wahrscheinlichkeit eine Diparaverbindung¹⁾ ist, so würden hier durchweg Diparaderivate vorliegen.

In Betreff der physikalischen Eigenschaften liegen hier nach meiner Auffassung mit Ausnahme des Leukauramins gefärbte Verbindungen vor. Bei dem freien Tetramethyldiamidobenzophenon ist diese Eigenschaft, wie oben angegeben, nicht oder nur schwer bemerkbar, aber im geschmolzenen Zustande wie in salzsaurer Lösung deutlich vorhanden. Dass das Carbonyl, auch wenn es nur einmal vorhanden ist, stark gelbe Färbung hervorrufen kann, beweisen auch das Diphenylketon und dessen Carbonsäure. Dass im Vergleich mit Michler's Keton das Benzophenon farblos erscheint, lässt sich mit der schwachen Färbung des Anthrachinons im Vergleich mit derjenigen der hydroxylierten Anthrachinone vergleichen. Dass die Gruppe C:NH eine noch ausgesprochenere Färbung bedingt wie das Carbonyl, wird kaum auffallend erscheinen. Um so merkwürdiger ist aber, wie Victor Meyer schon hervorgehoben hat²⁾, die intensive Färbung des Thioketons. Gegen die von V. Meyer gegebene geistreiche Erklärung könnte man wohl den Einwand erheben, dass die ringförmige Bindung, der das Schwefelatom angehört, einem Ring von 7 Atomen entspricht. Dies würde nur dann nicht der Fall sein, wenn man annehmen wollte, eins der Stickstoffatome in den obigen Verbindungen befände sich nicht in der Parastellung, doch ist dies nicht wahrscheinlich.

Für die blaue Verbindung, welche das Leukauramin beim Lösen in Essigsäure liefert, liesse sich aber, Victor Meyer's Auffassung entsprechend, die Formel



annehmen, da in derselben, wie in dem Rosanilin, ein Ring von 6 Atomen vorhanden wäre. Dieselbe entspricht derjenigen, die V. Meyer für das Tetramethyldiamidobenzhydrol in seinen blauen Lösungen als wahrscheinlich annimmt. Auffallend bleibt freilich, wie leicht selbst in den Lösungen das farblose Leukauramin in die blaue Form übergeht und umgekehrt.

Genf. Universitätslaboratorium.

¹⁾ O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 206, 158.

²⁾ Diese Berichte XX, 1732.