

Das Silbersalz der Allochrysoketon-carbonsäure, welches in frisch dargestelltem Zustande rein gelbe Farbe besitzt, färbt sich bei längerem Stehen am Licht braunrot.

7. Reduktion der Allochrysoketon-carbonsäure.

(Mit N. Irineu.)

1 Tl. Allochrysoketon-carbonsäure wurde mit 2 Tln. Zinkstaub vermischt und in 20 Tln. Ammoniak auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Darauf wurde filtriert, das Filtrat angesäuert und das erhaltene weiße Reduktionsprodukt der Krystallisation aus Eisessig unterworfen. Es resultierten haarfeine, büschelartig angeordnete, gekrümmte Nadelchen. Beim Erhitzen bräunt sich das Produkt bei 225° und schmilzt zwischen 244 und 246°.

0.1217 g Sbst.: 0.8515 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₃ (276). Ber. C 78.26, H 4.38.

Gef. > 78.77, ▪ 5.21.

Dem Analysenbefund zufolge ist die Ketogruppe zum Alkohol reduziert worden.

220. Fritz Sommer: Über den Imidcharakter der Stickstoffwasserstoffsäure I. Die Synthese der Azido-dithio-kohlensäure.

(Eingegangen am 14. September 1915.)

Die Strukturformel der Stickstoffwasserstoffsäure — gleichgültig ob man sie nach Curtius ringförmig annimmt oder die neuerdings von Thiele und Angeli vorgeschlagene lineare Formel bevorzugt — enthält die für sekundäre Amine charakteristische Imidgruppe. Formell erscheint die Stickstoffwasserstoffsäure demgemäß als ein Azoimid. Die Tatsache nun, daß die Imidgruppe in hohem Grade befähigt ist, in wäßriger Lösung Wasserstoflionen abzuspalten, verleiht dem Azoimid über seinen Imidcharakter hinaus die Eigenschaften einer Säure. Durch ausführliches Studium ihrer Salzbildung haben Curtius und Rissom¹⁾ die Stickstoffwasserstoffsäure nach dieser Seite hin in ein-

¹⁾ Rissom, Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff. Inaug.-Dissert., Bonn. Druck von A. F. Jensen, Kiel 1898. Vergl. dazu: Curtius und Rissom, J. pr. [2] 58, 261. Siehe auch: Dennis und Doan, Am. Soc. 18, 970 [1885]; Dennis und Benedikt, ebenda 20, 225 [1887]; Z. a. Ch. 17, 18 [1885].

gehender Weise erforscht. Über den spezifischen Imidcharakter dagegen ist bisher wenig bekannt geworden.

Die Veranlassung, in dieser Richtung experimentelles Material zu sammeln, waren Versuche, welche in Gemeinschaft mit Heinrich Pincas¹⁾ über den Reaktionsmechanismus der Curtiuschen Azoimidsynthese aus Hydrazin und salpetriger Säure ausgeführt worden sind. Diese Versuche hatten mit Sicherheit ergeben, daß hierbei einer sekundär auftretenden Umsetzung zwischen Azoimid und salpetriger Säure größte Bedeutung zukam. Schon früher hat Thiele²⁾ auf die Umsetzung zwischen Azoimid und salpetriger Säure hingewiesen, dieselbe qualitativ untersucht und nach dem Schema $N_2H + HO.NO = N_2 + N_2O + H_2O$ formuliert. Die Art unserer Untersuchungen machte es damals notwendig, die Reaktion exakt nach der quantitativen Seite hin zu studieren. Es ergab sich, daß der Vorgang tatsächlich quantitativ nach der Thieleschen Gleichung verläuft, und zwar bei großen Verdünnungen noch mit derartiger Geschwindigkeit, daß das Azoimid als geradezu ideales Mittel zur Reduktion von salpetriger Säure angesprochen werden kann. Auf die sich hieraus ergebenden Folgerungen bezüglich der analytischen Verwendbarkeit des heute ja leicht zugänglichen Azoimids, in qualitativer Beziehung beim Nachweis von Salpetersäure neben salpetriger Säure, in quantitativer Beziehung zur Bestimmung von Nitriten, sei hier nur hingewiesen. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß die Stickstoffwasserstoffsäure bei dieser energischen Umsetzung ohne Zweifel nach dem Schema der sekundären Amine reagiert. Nach dem Vorbilde der von Geuther³⁾ entdeckten Nitrosaminbildung, der typischen Reaktion für sekundäre Amine, muß das Azoimid nach der Gleichung: $N_2:NH + HO.NO = N_2:N.NO + H_2O$ unter Bildung eines Nitrosoazids reagieren. Daß ein solches zweifellos höchst labiles Azid bei der Zersetzung in Stickstoff und Stickoxydul zerfallen muß: $N_2:N.NO = N_2 + N_2O$, ist vorauszusehen. Den experimentellen Beweis für einen derartigen Reaktionsmechanismus dadurch zu erbringen, daß günstige Bedingungen geschaffen wurden für die Isolierung des intermediär entstehenden Nitrosoazids, N_2O , sei es in seiner einfachen Stickoxydform oder eventuell als Hydrat mit Säure-Eigenschaften, gelang bisher nicht.

¹⁾ Pincas, Der Reaktionsmechanismus der Synthese des Azoimids aus Hydrazin und salpetriger Säure. Inaug.-Dissert., Berlin, Druck von C. Siebert, Berlin 1915.

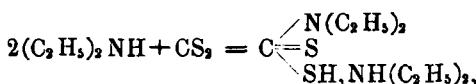
²⁾ Thiele, B. 41, 2683 [1908].

³⁾ A. 128, 151 [1863].

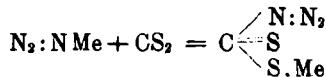
Eine andere bemerkenswerte Reaktion der Stickstoffwasserstoffsäure, auf die in diesem Zusammenhang hingewiesen werden muß, ist die von Raschig¹⁾ entdeckte interessante Bildungsweise des Chlorazids, N₂NCl. Die glatte Umsetzung, welche bei dieser Synthese das Azoimid mit unterchloriger Säure erleidet, entspricht durchaus der bekannten Darstellungsmethode N-halogenierter Amine, denen im vorliegenden Fall das Chlorazid entspricht.

Die soeben angeführten Beispiele führten logischerweise zu dem Schluß, andere typische Aminreaktionen mit der Stickstoffwasserstoffsäure auszuführen.

Zu den wichtigen Reaktionen, welche primäre und sekundäre Amine eingehen können, gehört die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff. Die hier in Betracht kommenden sekundären Amine, z. B. das Diäthylamin, reagieren dabei nach dem Schema:



d. h. es kommt allgemein zur Bildung von Aminsalzen der Alkylthiocarbamidsäuren. Die Versuche, eine derartige Reaktion auch mit der Stickstoffwasserstoffsäure zu erzielen, ergaben ohne Schwierigkeit ein positives Resultat, indem einfache Salze dieser Säure in geeigneter Weise mit Schwefelkohlenstoff behandelt, sich leicht umsetzen und nach dem Vorbilde des obigen Schemas gemäß der Formel:



Salze der Azid- σ -dithiokohlenäsüre bildeten.

Die experimentelle Ausführung dieser Synthese gestaltete sich im einzelnen folgendermaßen: Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde in einem mit Steigrohr versehenen kleinen Kölbchen 6 g Stickstoffnatrium in 25 ccm Wasser gelöst und portionsweise 7.5 g Schwefelkohlenstoff zugegeben, wobei die Temperatur durch zeitweiliges Eintauchen des Gefäßes in ein angeheiztes Wasserbad zwischen 40° und 50° gehalten wurde. Zwecks rascher Umsetzung wurde das Kölbchen nach jeder Zugabe von Schwefelkohlenstoff kräftig geschüttelt und mit dem Eintragen einer neuen Menge solange gewartet, bis der vorher zugesetzte Schwefelkohlenstoff verschwunden war. Man erhält auf diese Weise eine durch Schwefelabscheidung schwach getrübte, opaleszierende, leicht gelbliche Lauge, welche nach gründlicher Filtration

¹⁾ Raschig, B. 41, 4194 [1908].

und beträchtlichem Einengen im Phosphorpentoxyd-Vakuumexsiccatoren prismenartige, barnstoffähnliche Krystalle ausscheidet. Am besten löst man, wenn reichliche Krystallabscheidung erzielt ist, durch vorsichtiges Erwärmern das ganze Reaktionsprodukt noch einmal in der Lauge und filtriert wiederum von einer stets vorhandenen Schwefeltrübung ab.

Aus der geklärten Flüssigkeit erhält man beim langsamen Abkühlen, das man schließlich bis zur Eiskälte fortsetzt, eine reiche Ausbeute an prachtvollen, zentimeterlangen, stark lichtbrechenden Prismen, die, durch Abzentrifugieren schnell isoliert, völlig farblos sind, bei längerem Stehen sich jedoch gelblich färben und an der Luft bei Zimmertemperatur verwittern. Man bewahrt das erhaltene Produkt deshalb zweckmäßig stets in verschlossenen Gefäßen im Eisschrank auf. Wie die Analyse zeigen wird, ist das abgeschiedene, in Wasser spielend lösliche Salz tatsächlich ein azido-dithiokohlensaures Natrium, welches unter den angewandten Bedingungen in Form eines Tetrabydrats krystallisiert war.

Zur Analyse wurden frisch dargestellte, abzentrifugierte und zwischen Filterpapier getrocknete Präparate verwendet, die des starken Hydratwasser dampfdrückes wegen durch Rückwägung aus geschlossenem Gläschen gewogen wurden. Bestimmt wurde der Gehalt an Natrium, Schwefel, Stickstoff und Krystallwasser.

Die Natriumbestimmung wurde in einfacher Weise durch Abdampfen der in Wasser gelösten Analysensubstanz mit Schwefelsäure durchgeführt. Hierbei ergaben 0.2473 g Sbst. 0.0837 g Na_2SO_4 , woraus sich 10.96 % Na berechnen.

Die Ausführung der Schwefelbestimmung gelang leicht dadurch, daß die in wenig Wasser gelöste Substanz mit Brom und konzentrierter Salpetersäure einige Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt und die durch Oxydation entstandene Schwefelsäure in üblicher Weise gefällt wurde. 0.2874 g Salz gaben 0.6237 g BaSO_4 , d. h. die Substanz enthielt 29.81 % S.

Die Stickstoffbestimmung¹⁾ wurde nach Dumas ausgeführt. Die abgewogene Substanzmenge wurde mit dem mindestens 30-fachen Volumen Kupferoxyd gemischt, in ein Schiiffchen gebracht und sehr vorsichtig verbrannt. Am Ende des Verbrennungsrohres lagen zwei lange reduzierte Kupferspiralen. Die Verbrennung verlief ruhig ohne Explosionen.

a) 0.1267 g Sbst. lieferten bei 17° und 741 mm 21.7 ccm Stickstoff, entsprechend 19.66 % N.

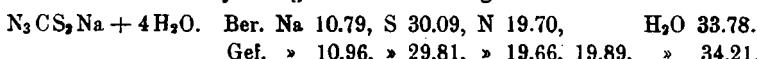
b) 0.1108 g Sbst. lieferten unter denselben Bedingungen 19.2 ccm Stickstoff, entsprechend 19.89 % N.

Die Wasserbestimmung wurde im Phosphorpentoxyd-Vakuumexsiccator vorgenommen. Nach 24-stündigem Stehen war ein konstanter Endwert

¹⁾ Die Stickstoffbestimmung des Natrium- und des Bariumsalzes wurde in liebenswürdiger Weise von Hrn. Dr. Max Wolf ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte.

bereits erreicht. Der Wasserverlust betrug für 0.7870 g Sbst. 0.2692 g, d. h. die Substanz enthielt 34.21 % H₂O.

Die Gesamtanalyse ergibt demnach folgendes Bild:



Die gefundenen Werte bestätigen also die Annahme, daß das Kondensationsprodukt aus stickstoffwasserstoffsaurem Natrium und Schwefelkohlenstoff ein mit 4 Molekülen Wasser krystallisierendes azido-dithiokohlensaures



Von den Eigenschaften des Natriumsalzes muß noch einmal seine große Beständigkeit hervorgehoben werden. Wie schon erwähnt, sind die Krystalle, in verschlossenen Gefäßen bei Temperaturen unter 10° aufbewahrt, praktisch durchaus haltbar. Die Tatsache, daß solche Präparate nach längerer Zeit sich mit schwacher Opalescenz lösen, deutet eine nur geringfügige Zersetzung an. Das Tetrahydrat ist nur mäßig explosiv. Durch Schlag konnte es nicht zur Explosion gebracht werden, beim Erhitzen auf dem Platinspatel verpufft es heftig. Bei weitem explosiver ist das entwässerte Salz, das bei geringer Erwärmung bereits mit scharfem Knall explodiert, durch Schlag zur Explosion gebracht werden kann und daher vorsichtig gehandhabt werden muß.

Um die Salzbildung der Azido-dithiokohlen säure näher kennen zu lernen, wurde zunächst die Darstellung des Kalium- und Bariumsalzes in Angriff genommen.

Die Synthese des azido-dithiokohlen sauren Kaliums wurde in ganz analoger Weise wie die des Natriumsalzes durchzuführen versucht. Es zeigte sich, daß die erhaltene Reaktionslösung weitgehend eingedampft werden mußte, um die Abscheidung des Kaliumsalzes zu erzielen. Das Kaliumsalz war offenbar bei weitem löslicher als das entsprechende Natriumsalz. Als sich reichliche Krystalle aus der sirupdicken Lösung abgeschieden hatten, wurde diese zwecks Befreiung von der Mutterlauge auf Ton gebracht. Als die Krystalle in üblicher Weise vorsichtig mit einem Porzellanspatel auf dem Tonteller weiter ausgebreitet werden sollten, erfolgte plötzlich unter furchtbarer Detonation eine Explosion, wobei gleichzeitig eine mächtige gelbe Flamme aufschlug. Infolge dieser Erfahrung verzichtete ich darauf, das Kaliumsalz näher zu untersuchen, um so mehr, als es ja wesentliche Beiträge zur Charakterisierung der Azido-thiokohlen säure nicht liefern konnte. Möglicherweise ist das reine Kaliumsalz

durchaus nicht derartig explosiv und der Zwischenfall nur durch fein-verteilten abgeschiedenen Schwefel verursacht. Es sei noch erwähnt, daß das Kaliumsalz nach dem Abpressen das Aussehen größerer Blättchen hatte und wahrscheinlich wasserfrei krystallisiert, da kleinere Proben des Salzes im Schwefelsäure-Vakuumexsiccator keine Spur von Verwitterung zeigten.

Da das Kaliumsalz analytisch nicht untersucht werden konnte, wurde die Isolierung des reinen Bariumsalzes versucht. Die Kondensation wurde wie die des Natriumsalzes durch Umsetzung einer konzentrierten Lösung von Bariumazid mit der äquivalenten Menge Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Nach dem Einengen über Phosphorpentoxyd bis zur Krystallbildung wurde das abgeschiedene Salz durch vorsichtiges Erwärmen in der Mutterlauge wiederum gelöst, vom ausgeschiedenen Schwefel filtriert und im Eisschrank krystallisieren gelassen. Die konzentrierte Lösung war gelb gefärbt und zeichnete sich, ähnlich wie die des Natriumsalzes, durch starkes Lichtbrechungsvermögen aus. Das sich abscheidende, durch Abzentrifugieren leicht zu isolierende Salz besitzt eine prächtige Krystallisierungsfähigkeit. Die stark lichtbrechenden Krystalle, welche teilweise einen Durchmesser von mehreren Zentimetern hatten, bilden sechseckige Tafeln die in hohem Maße luftbeständig sind.

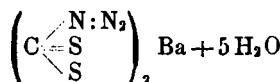
Analyse. Bariumbestimmung: 0.3719 g Sbst. gaben 0.1863 g BaSO₄, entsprechend 29.48 % Ba.

Schwefelbestimmung: 0.2264 g Sbst. gaben 0.4565 g BaSO₄, entsprechend 27.70 % S.

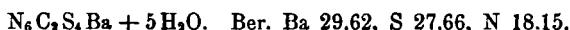
Stickstoffbestimmung: 0.0602 g Sbst. lieferten bei 19° und 764 mm Druck 9.2 ccm N, 0.0624 g Sbst. lieferten unter gleichen Bedingungen 9.8 ccm, entsprechend 17.96 bzw. 18.46 % N.

Die Wasserbestimmung wurde nicht zu Ende geführt, da bei Zimmer-temperatur im Phosphorpentoxyd-Vakuumexsiccator nur ein Teil des Krystallwassers mit merklicher Geschwindigkeit abgegeben wurde, und der stark explosive Charakter des wasserarmen Bariumsalzes die Verwendung höherer Temperaturen nicht gestattete.

Aus den gefundenen Werten ergibt sich, daß das Bariumsalz ein Pentahydrat der Zusammensetzung



ist.



Ber. Ba 29.62, S 27.66, N 18.15.

Gef. » 29.48, » 27.70, » 17.96, 18.46.

Wie angedeutet, ist das Pentahydrat ein durchaus luftbeständiges Salz und läßt sich im Gegensatz zur Natriumverbindung bei Zimmer-

temperatur in nicht zu trockner Luft bequem ohne Verwitterung aufbewahren.

Eine minimale Zersetzung unter Schwefelabscheidung findet auch hier im Laufe der Zeit statt. Die Explosivität entspricht ungefähr der des Natriumsalzes. Vielleicht ist die Bariumverbindung, namentlich die wasserarme, etwas explosiver.

Einer allgemeinen Erfahrung entsprechend bilden schwefelhaltige Verbindungen leicht Komplexsalze. Die in diesem Zusammenhange interessierende einfache Dithiokohlensäure kann als Beispiel nicht in Betracht kommen, da sie nicht existenzfähig ist. Wohl aber sind die sich von ihr ableitenden Estersäuren, die Alkyl-thiokohlensäuren oder Xanthogensäuren, hierfür ein ausgezeichneter Beleg. Ihr Entdecker Zeise¹⁾ und später namentlich Hlasiwetz²⁾ zeigten, daß die xanthogensauren Salze mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkali-Salze alle Eigenschaften nicht normal dissoziierender Komplexsalze aufweisen. Demgemäß war zu erwarten, daß auch das Studium der Schwermetallsalze der Azido-dithiokohlensäure ein nach dieser Richtung verwertbares Material ergeben mußte.

Die diesbezüglichen Versuche wurden nur qualitativ ausgeführt und auf die Isolierung der reinen Verbindungen Verzicht geleistet, da der enorm explosive Charakter fast aller Schwermetallsalze eine nähere Untersuchung nicht ratsam erscheinen ließ. Es zeigte sich bei diesen Versuchen in der Tat — die Unlöslichkeit mancher Salze in Säuren, andererseits die Löslichkeit in organischen Solvenzien und die von der Ionenfarbe der Metalle verschiedene Färbung waren ein sicherer Beweis —, daß die Schwermetallsalze der Azido-dithiokohlensäure, z. B. das charakteristische gelbe Kupfersalz, Verbindungen stark komplexer Natur sind.

Die Versuche wurden durch doppelte Umsetzung des azido-dithiokohlensauren Natriums (Azidosalz) und den entsprechenden Metallsalzen ausgeführt und ergaben folgendes Bild.

Silbernitrat fällt weißes, käsiges Silbersalz aus, das in überschüssigem Azidosalz löslich, unlöslich dagegen in Salpetersäure und Ammoniak ist. Es ist enorm explosiv. Getrocknet explodiert es bei der geringsten Berührung.

Cuprisalze geben zunächst einen dunklen schmutzig-grünbraunen Niederschlag, der sich bei Zugabe von überschüssigem Azidosalz prachtvoll cadmiumgelb färbt (Xanthogen-Reaktion). Das gelbe Kupfersalz ist unlöslich in halbverdünnter Salzsäure und Salpeter-

¹⁾ Berzelius, J. 16, 302.

²⁾ A. 122, 87.

säure, löst sich dagegen in Ammoniak mit grüner Farbe. In viel überschüssigem Azidosalz erfolgt Lösung mit gelber Farbe. In organischen Solvenzien keine bemerkenswerte Löslichkeit.

Mit Mercurisalzen fällt zunächst ein amorpher, weißer Niederschlag, der sich allmählich krystallinisch absetzt. Mitunter ist der Niederschlag auch wollig. Er ist löslich in verdünnter Salzsäure, nur schwer in kalter verdünnter Salpetersäure, leicht in Ammoniak. Hervorzuheben ist ferner die Löslichkeit in organischen Solvenzien, wie verdünnter Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Essigester. Außerdem löst sich das Quecksilbersalz auch in überschüssiger Sublimatlösung bezw. überschüssigem Azidosalz. Es ist sehr explosiv.

Mit Mercuronitrat fällt ein schwarzgrauer Niederschlag aus, der bei weiterem Zusatz von Mercurosalz weiß wird, in überschüssiger Azidosalzlösung dagegen unverändert bleibt. Das Mercurosalz ist löslich in verdünnter Salzsäure, unlöslich in verdünnter kalter Salpetersäure.

Bleiacetat fällt gelblichweißes Salz aus, das sich in verdünnter, kalter Salz- und Salpetersäure löst.

Einen ganz ähnlichen Niederschlag erbält man mit Thallonitrat.

Das Cadmiumsalz krystallisiert in schönen, weißen Nadeln, die sich in überschüssigem Azidosalz lösen. Ebenfalls löst es sich in verdünnter, kalter Salz- und Salpetersäure sowie in Ammoniak. Unlöslich ist es dagegen in verdünnter Essigsäure.

Wismutnitrat gibt ein schön cadmiumgelbes Salz, das in überschüssigem Azidosalz mit rotgelber Farbe in Lösung geht. Das gelbe Wismutsalz löst sich in kalter verdünnter Salpetersäure, sowie in verdünnter Salzsäure und Essigsäure.

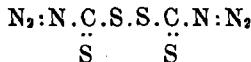
Mit salzsaurer Zinncchlorürlösung konnte eine Fällung nicht erhalten werden. Ebenso geben Aluminium- und Chromsalze, ferner Ferro-, Nickel-, Kobalt- und Mangansalze keinen Niederschlag.

Zinksulfat fällt ein weißes Zinksalz, das in überschüssigem Azidosalz unlöslich ist, sich dagegen in Salz-, Salpeter- und Essigsäure sowie in Ammoniak löst.

Dreiwertige Cersalze sowie Thoriumsalze geben keinen Niederschlag.

Mit Ferrichlorid versetzt, färbt sich die Lösung des Azidosalzes zunächst dunkel, wird milchig und scheidet sodann beim Schütteln nadelförmige Krystalle ab. Bei näherer Untersuchung zeigt sich, daß der Niederschlag keine Spur Eisen enthält und das Filtrat frei von Ferrionen ist, während dafür reichliche Mengen Ferrosalz gebildet

sind. Das Ferrichlorid hat demgemäß nur als Oxydationsmittel gewirkt. Ähnliche Oxydationserscheinungen geben zum Beispiel Kaliumpermanganat, Kalumbichromat und Cerisalze in schwefelsaurer Lösung, sowie Jod in Jodkaliumlösung. Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß sich hier das durch Oxydation der $\text{C}=\text{S}$ - SH -Gruppe entstandene Disulfid der Formel:



gebildet hat. Die enorme Explosivität deutet darauf hin. Erhitzt man die Nadeln in wässriger Suspension, so wird das Reagensglas durch Explosion zertrümmert, bevor das Wasser kocht.

Es bestand die Absicht, die Eigenschaften der freien Azidodithiokohlensäure, welche sich aus konzentrierten Azidosalzlösungen mittels Salzsäure in der Kälte abscheiden lässt, sowie das für die Säure so charakteristische, durch Oxydation leicht zu erhaltende Disulfid bereits in der vorliegenden Arbeit näher zu behandeln. Die plötzliche, durch die Zeitereignisse bedingte Unterbrechung der Arbeit hat es jedoch nicht mehr erlaubt, die nötigen experimentellen Unterlagen zu sammeln. Da die Untersuchung über den Imidcharakter der Stickstoffwasserstoffsäure, wenn möglich, späterhin fortgesetzt und erweitert werden soll, werden sodann zunächst einmal die diesbezüglichen Beobachtungen nachgetragen werden müssen.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, August 1915.

221. P. Friedländer und N. Roschdestwensky:
Über ein Oxydationsprodukt des Indigblaus.

[Mitteil. aus dem Org.-chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Darmstadt.]
(Eingegangen am 18. Okt. 1915; vorgetragen in der Sitzung vom 11. Okt.
von Hrn. P. Friedländer.)

Bei der Extraktion der Farbdrüsen von *Murex brandaris* mit höher siedenden Lösungsmitteln wurde — leider erst gegen Ende der Untersuchung — die Beobachtung gemacht, daß der Farbstoff (6.6'-Dibrom-indigo) bei der Berührung seiner siedenden Lösung mit Luft allmählich oxydiert wird. Das gleiche Verhalten zeigt auch Indigo¹⁾, sowie mehr oder weniger auch andere indigoide Farbstoffe.

¹⁾ P. Friedländer, M. 30, 249.