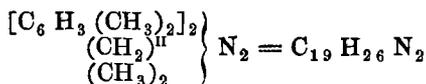


das Xylidin u. s. w. Denkt man sich auf diese Weise zwei Xylidinmoleculc durch die Methylengruppe vereinigt, und die in den Ammoniakresten noch intact gebliebenen Wasserstoffatome überdies durch Methylgruppen ersetzt, so gelangt man zu einem Ausdruck, welcher mit der für die krystallisirte Base aufgestellten Formel ebenfalls übereinstimmt:



Es verdient bemerkt zu werden, dass das Aethylendiphenyldiamin, gerade so wie die untersuchte Base 1 Mol. Jodmethyl fixirt und in seinem ganzen Habitus eine entschiedene Aehnlichkeit zeigt.

Die wahre Construction des krystallisirten Diamins sowie der neben ihm auftretenden homologen Basen wird sich am einfachsten durch synthetische Versuche herausstellen — wie sie sich aus den einander gegenüberstehenden Betrachtungen von selbst ergeben.

Im Laufe der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchung haben uns Hr. G. Krell bei der Darstellung der Base aus dem Rohproducte, sowie die HH. E. Mylius und A. Helms bei der Ausführung der Analysen sehr werthvolle Hülfe geleistet, für welche wir denselben zu bestem Danke verpflichtet sind.

### III. A. W. Hofmann: Ueber die violetten Farbabbkömmlinge der Methylaniline.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXLVI; vorgetr. vom Verf.)

Die Umwandlung des Anilins in einen prachtvollen rothen Farbstoff, der sich alsbald der Industrie dienstbar erwiesen hatte, musste schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Chemiker den zahlreichen Substitutionsproducten zulenken, welche, wie ich gezeigt hatte, durch die Einwirkung der Alkoholjodide auf das Anilin entstehen. In der That hat man denn auch schon bald nach der Entdeckung des Anilinroths diese Untersuchung aufgenommen. Die ersten, allerdings vorzugsweise speculativen Angaben über Pigmente aus Substitutionsproducten des Anilins, rühren von Hrn. E. Kopp<sup>1)</sup> her, der indessen bereits zu der Auffassung gelangt war, dass sich die so gebildeten Farbstoffe in dem Maasse mehr von dem Roth entfernen und dem Blau nähern, als die Substitution von Alkoholradicalen an die Stelle des Wasserstoffs in dem Anilin sich weiter erstreckt hat. Eingehendere Studien in dieser Richtung sind einige Zeit später von Hrn.

<sup>1)</sup> E. Kopp, Compt. Rend. 411, 363.

Ch. Lauth<sup>1)</sup> unternommen worden. Dieser Chemiker hat sich namentlich mit der Oxydation des Methylanilins beschäftigt und mit Hülfe verschiedener Agentien, zumal aber der Arsensäure, reich violette Farbstoffe von grosser Schönheit aus der methyilirten Base erhalten. Alle diese Körper erwiesen sich aber bei näheren Untersuchung so wenig lichtbeständig, dass er von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes Abstand nahm, da, wie er ausdrücklich bemerkt, die Farbabkömmlinge des Methylanilins keine industrielle Zukunft versprachen.

Alle diese, ausschliesslich von technischem Gesichtspunkte aus unternommenen Versuche, konnten, da die Zusammensetzung des Anilinroths damals noch unbekannt war, nur eine rein qualitative Bedeutung haben. In eine ganz neue Phase musste die Frage der Violettbildung treten, als man die Zusammensetzung des Rosanilins<sup>2)</sup> ermittelt und das durch die Einwirkung des Anilins auf die Rothbase entstehende Blau als das Triphenylsubstitut des rothen Farbstoffs erkannt hatte<sup>3)</sup>. Augenblicklich drängte sich der Gedanke auf, statt methyilirtes und äthylirtes Rohmaterial zu Farbstoffen zu verarbeiten, die längst bekannten Methoden der Methyl- und Aethylsubstitution, auf das fertige Rosanilinmolecul angewendet, für die Zwecke der Industrie zu verwerthen. Versuche in diesem Sinne angestellt, erzielten alsbald die entschiedensten Erfolge, indem die aus diesen Processen hervorgehenden violetten Körper, an Reichthum und Glanz des Farbentons und an tinctorialer Kraft nichts zu wünschen übrig liessen, aber auch in ihrer Stabilität den übrigen Anilinfarbstoffen nicht nachstanden. In kürzester Frist hatte sich die Industrie der methyilirten und äthylirten Violette ausgebildet, welche in der Fabrikation des Methylgrüns (Jodgrüns) ihren Höhepunkt erreichte.

Angesichts des Aufblühens dieses neuen Industriezweiges, konnte es nicht fehlen, dass auch die früheren Versuche von Lauth bald wieder aufgenommen wurden. So lange man aber das Methylanilin nach der alten Methode, also mit Hülfe desselben Jodmethyls gewann, welches auch die Methylierung des Rosanilins bewerkstelligte, besaßen diese Bestrebungen nur eine geringe Aussicht auf Erfolg, obwohl in dem stetigen Steigen der Jodpreise, sowie in der Hoffnung, die Arsensäure aus der Herstellung dieser Farben zu verbannen, eine mächtige Incitative lag, diese Richtung weiter zu verfolgen.

Die Verhältnisse nahmen aber alsbald eine andere Wendung, als es gelungen war, ohne Mithülfe des Jodmethyls Methylanilin zu erzeugen. Die fabrikmässige Darstellung dieses Körpers verdankt man

<sup>1)</sup> Ch. Lauth, *Monit. Scientif.* 1861, 336.

<sup>2)</sup> Hofmann, *R. S. Lond. Proc.* XII, 2.

<sup>3)</sup> Hofmann, *R. S. Lond. Proc.* XIII, 9.

bekanntlich Hrn. Bardy, Chemiker in dem grossen Etablissement der HH. Poirrier und Chappat<sup>1)</sup> in Paris, in welchem die Industrie der methylylirten Aniline schon seit dem Jahre 1866 schwunghaft betrieben wird. Ohne im Princip der Methode eine wesentliche Aenderung einzuführen, substituirt Hr. Bardy einfach das Chlorid des Methyls dem bisher gebrauchten Jodid und Bromid; allein auf einer älteren Angabe von Hrn. Berthelot<sup>2)</sup> fussend, lässt er die Chlorverbindung, die man schon ihrer Flüchtigkeit wegen bisher nicht hatte in Anwendung bringen können, in Gegenwart der zu methylylirenden Base sich bilden, indem er eine Mischung von salzsaurem Auilin und Methylalkohol in mächtigen Autoclaven einer Temperatur von 280—300<sup>0</sup> preissgiebt; hiermit war aber die Lösung der industriellen Aufgabe in glücklichster Weise gefunden.

Seit man eine billige Methode zur Erzeugung des Methylanilins besitzt, hat die Fabrikation von violetten Farbstoffen aus der methylylirten Base einen mit jedem Jahre gesteigerten Aufschwung genommen.

Unter diesen Umständen schien der Zeitpunkt gekommen, auch den verschiedenen wissenschaftlichen Fragen, welche diese industrielle Wandlung aufwirft, eine Antwort zu suchen. Zur Lösung dieser Aufgabe, welche einfach, wie sie scheint, eine sehr erhebliche Zeit in Anspruch genommen hat, musste ich mich um so mehr aufgefordert fühlen, als ich mich in der glücklichen Lage befand, dass mir einerseits in den Werkstätten meiner Freunde der HH. Martius und Mendelssohn eine unerschöpfliche Quelle der verschiedensten methylylirten Rohproducte zur Verfügung stand, andererseits aber durch freundschaftliche Beziehungen mit mehreren Farbstoffproducenten, zumal Hrn. C. Girard in Paris und Dr. H. Buff in Crefeld Gelegenheit gegeben war, die Ergebnisse der Versuche im Laboratorium durch im Grossen gesammelte Erfahrungen zu bethätigen. Hierzu kam, dass mir bei der Ausführung dieser Versuche mein Freund und früherer Assistent Hr. F. Hobrecker hat helfend zur Seite stehen wollen, welcher sowohl durch seine thatkräftige Mitwirkung im Laboratorium, als auch durch industrielle, in den Werkstätten der Tillmann'schen Fabrik in Crefeld ausgeführte Operationen, diese Arbeit ausserordentlich gefördert hat. Allen diesen Herren, sowie auch Hrn. R. Nietzki, der mir bei dem letzten Theile der Untersuchung assistirt hat, spreche ich für die mir gewährte Unterstützung meinen besten Dank aus.

Wenn man sich von der Zusammensetzung und Bildungsweise des von dem Methylanilin abstammenden Violetts Rechenschaft geben wollte, so konnte man zunächst, unter der Voraussetzung, dass diese

1) Poirrier et Chappat, Brevet du 16. Juin 1866.

2) Berthelot, Ann. chim. phys. [3] XXXVIII, 63.

Körper mit den durch Methylierung des Rosanilins entstehenden identisch seien, zu der Annahme neigen, es sei in der ersten Phase der Operation eine Mischung von Anilin und Toluidin — wie sie für die Rosanilinfabrikation verwerthet wird — methyliert worden und die Einwirkung der Oxydationsmittel, welche aus der Mischung der beiden nicht methylierten Basen Roth erzeugen, habe alsdann in zweiter Phase eine Mischung von Methylanilin und Methyltoluidin in methyliertes Roth, d. h. in Violett verwandelt. Dieser Annahme widersprach aber alsbald die Erfahrung der Fabrikanten, dass gerade die reinsten Aniline, methyliert und oxydirt, das schönste Violett liefern, sowie auch die des Oeffteren gemachte Beobachtung, dass man in der That auch aus Methylanilinen, welche durch Methylierung absolut toluidinfreien Anilins gewonnen wurden, reichliche Mengen violetter Farbstoffe erhält. Versuche, welche wir<sup>1)</sup>, Hr. Dr. Martius und ich, der Gesellschaft vor anderthalb Jahren mitgetheilt haben, schienen diesen Einwand insofern zu beseitigen, als wir fanden, dass bei Einwirkung des Methylalkohols auf salzsaures Anilin unter dem Einflusse hoher Temperatur, die Methylierung keineswegs auf die Amidogruppe beschränkt ist, sondern sich auch, und zwar sehr weit gehend, auf den Benzolkern selber erstreckt, neben methylierten Anilinen methylierte Toluidine, Xylidine u. s. w. erzeugend. Angesichts dieser Erfahrung konnte man für die oben angeführte Auffassung geltend machen, das ursprünglich toluidinfreie Rohproduct sei im Laufe der Fabrikation toluidinhaltig geworden und es komme bei der Violettbildung auf dem angedeuteten Wege gleichwohl eine Mischung von Methylanilin und Methyltoluidin, letzteres allerdings erst durch Methylierung des reinen Anilins gebildet, zur Verwerthung. Aber auch diese Annahme ist einfachen Versuchen gegenüber nicht stichhaltig. Reines Methylanilin, durch Jodmethyl aus toluidinfreiem Anilin dargestellt, oder mit Sorgfalt aus dem im Grossen gewonnenen Producte herausfractionirt, und in gleicher Weise reines Dimethylanilin, aus der letztgenannten Quelle stammend, oder durch Destillation aus Trimethylphenylammoniumhydrat erhalten — Substanzen deren Reinheit überdies durch die Analyse festgestellt war — verwandeln sich bei der Oxydation in prachttvolle, violette Farbstoffe. Diese Farbstoffe entstehen mithin direct aus den Methylanilin, ohne dass sich Toluidin in irgend einer Form an der Reaction hätte betheiligen können, und es ist daher von verschiedener Seite die Frage aufgeworfen worden, ob die so gebildeten Violette mit den durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin erhaltenen trotzdem identisch seien.

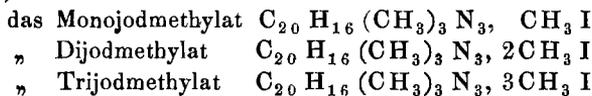
Eine Antwort auf diese Frage konnte nur durch die Analyse und

---

<sup>1)</sup> Hofmann u. Martius, diese Berichte IV, 742.

eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften der auf beiden Wegen gewonnenen Producte erzielt werden.

Der bisher genauer studirten Methylabkömmlinge des Rosanilins sind drei, nämlich



Diese drei Körper bilden sich stets nebeneinander, wenn Rosanilin in geeigneter Weise mit Jodmethyl behandelt wird, aber je nach den Bedingungen unter denen man arbeitet, in sehr verschiedener Menge.

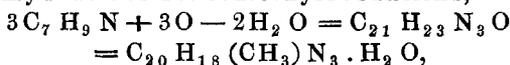
Von diesen dreien ist der letztgenannte durch seine Schwerlöslichkeit und durch sein Krystallisationsbestreben besonders ausgezeichnet; er konnte mithin jedenfalls am leichtesten im Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden. Wir hatten, Hr. Girard<sup>1)</sup> und ich, diesen Körper zuerst bei der Umbildung des Grüns in alkoholischer Lösung unter Druck beobachtet, ich habe jetzt gefunden, dass er sich viel leichter und schneller aus dem Rosanilin direct darstellen lässt.

Die Existenz unter den Producten der Einwirkung des Jodmethyls auf das Rosanilin von drei bemerkenswerthen, in nächster Beziehung zu einander stehenden Verbindungen, — die beiden Terminalen violett, die Zwischenstufe grün, — die Umwandlungen dieser Körper, endlich die charakteristischen Eigenschaften des Trijodmethylats boten der Anhaltspunkte genug, um die oben aufgeworfene Frage zu beantworten.

Versuche, die Aufgabe durch Erforschung der im Handel vorkommenden Methylanilinviolette zu lösen, haben, wie dies auch kaum anders zu erwarten war, zu durchschlagenden Ergebnissen nicht geführt. Die Untersuchung einiger solcher Handelsproducte, welche der Natur der Sache nach zumeist Gemenge darstellen, hat gleichwohl Zahlen geliefert, welche am Schlusse dieser Abhandlung eine Stelle finden sollen.

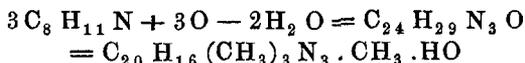
Um die wahre Natur der aus dem Methylanilin entstehenden violetten Farbstoffe mit Sicherheit festzustellen, musste man von einer chemisch reinen Verbindung ausgehen, und man hatte daher die Wahl, entweder an das Monomethylanilin oder das Dimethylanilin heranzutreten.

Nimmt man an, dass sich in diesen Processen, gerade so wie bei der Oxydation einer Mischung von Anilin und Toluidin, von drei Moleculen Monamin unter Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff zwei Molecule Wasser abspalten, so musste aus dem Monomethylanilin das Hydrat des Monomethylrosanilins,



<sup>1)</sup> Hofmann und Girard, diese Berichte II, 446.

aus dem Dimethylanilin das Methylhydrat des trimethylirten Rosanilins entstehen:



Der Umstand, dass man bei Behandlung des Dimethylanilins erwarten durfte, alsbald auf einen der Körper zu stossen, welche aus dem Rosanilin durch directe Methylierung bereits dargestellt worden sind, hat mich veranlasst, das Dimethylanilin als Träger der Untersuchung zu wählen.

Das zu den Versuchen verwendete Dimethylanilin war in den Werkstätten der HH. Martius und Mendelsohn-Bartholdy von Hrn. G. Krell mit besonderer Sorgfalt dargestellt worden. Es siedete constant bei  $192^{\circ}$  und seine Reinheit war noch überdies durch eine bei früherer Gelegenheit<sup>1)</sup> bereits angeführte Analyse constatirt worden.

Die Oxydation des Methylanilins lässt sich auf die verschiedenste Weise bewerkstelligen, und es ist bekanntlich in dem Poirrier-Chappat'schen Patente eine fast Besorgniss erregende Anzahl von Methoden angegeben, von denen jedoch nur verhältnissmässig wenige in der Praxis Eingang gefunden haben dürften. Für die Darstellung des violetten Farbstoffs, welcher zu den auf den folgenden Blättern beschriebenen Versuchen gedient hat, sind vorzugsweise zwei Wege eingeschlagen worden, welche, wie man mir mitgetheilt hat, in mehrfacher Modificirung auch für die fabrikmässige Gewinnung benutzt werden.

1) *Oxydation des Dimethylanilins mit Kaliumchlorat und Kupfervitriol.* 10 Th. Dimethylanilin werden mit 1 Th. Kaliumchlorat, 2 Th. Kupfervitriol und 100 Th. weissen Sandes zu einer homogenen Masse zerrieben und diese letztere alsdann in einer Retorte mehrere Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Während dieses Processes destillirt eine nicht unerhebliche Menge von Anilin und Wasser über. Der in der Reaction gebildete Farbstoff kann mit Wasser, Alkohol oder Salzsäure ausgezogen werden. Zur Erschöpfung der Masse mit Wasser bedarf es tagelangen Kochens, bei Anwendung von Alkohol ist die Operation in mehreren Stunden vollendet. Mit Salzsäure erfolgt der Auszug noch rascher, allein es gehen alsdann fremde Substanzen in Lösung, welche die Reinheit des erzielten Farbstoffs beeinträchtigen. Für den vorliegenden Zweck wurde in der Regel das zweite Lösungsmittel in Anwendung gebracht, die alkoholische Lösung ohne Weiteres zur Trockne verdampft und der Rückstand je nach dem vorzunehmenden Versuche weiter gereinigt.

2) *Oxydation des Dimethylanilins mit Kupfernitrat und Kochsalz.*

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 706.

Bei diesem Verfahren werden 10 Th. Dimethylanilin mit einer Lösung von 2 Th. Kochsalz und 3 Th. krystallisirtem Kupferniträt in 1 Th. Wasser gemischt und alsdann mit 100 Th. weissen Sandes aufs sorgfältigste zu einer homogenen Masse zerrieben, welche nach Verlauf einer Stunde mit 2 Th. Eisessig versetzt, und von Neuem durchgearbeitet wird. Nach weiteren zwei bis drei Stunden ist die Masse zu einem steifen Brei geworden, welcher nunmehr, in flache Kuchen geformt, 48 Stunden lang bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet wird.

Aus den getrockneten Kuchen kann der Farbstoff auf verschiedenerlei Weise, am zweckmässigsten wohl mit Hülfe einer Lösung von Schwefelnatrium, ausgezogen werden. Zu dem Ende wird die broncefarbige Masse, nach dem Zerreiben, mit einer starken Lösung von Natriumsulfid übergossen — 10 Th. trocknen Reactionsproductes bedürfen etwa 1 Th. einer aus Schwefel und Natronhydrat dargestellten Schwefelleberlösung von 1.162 Vol. Gew. — und alsdann dreimal hintereinander mit dem 6—8fachen Gewichte kalten Wassers ausgezogen. Um den noch immer farbstoffreichen Rückstand noch weiter zu erschöpfen, behandelt man ihn, nachdem die letzte kalte Lauge abgegossen worden ist, mit dem 10fachen Gewichte siedenden Wassers, welchem man etwa  $\frac{1}{2}$  pCt. gewöhnlicher Salzsäure zugesetzt hat. Wie lange man koche und wie fleissig man umrühre, es gelingt kaum, den ganzen Gehalt an Farbstoff zu entfernen. Immer wird durch dieses Auskochen noch eine erhebliche Menge gewonnen. Sämmtliche Auszüge werden nun vereint und nach dem Filtriren mit einem Ueberschusse gesättigter Kochsalzlösung gefällt.

Der violette Farbstoff, welcher sich durch die Oxydation des Dimethylanilins bildet, ob nach der einen, ob nach der andern Methode dargestellt, besteht — genau wie es im Sinne der Theorie zu erwarten war — im Wesentlichen aus einer Substanz, welche die Zusammensetzung des Methylchlorhydrats des Trimethylrosanilins besitzt.

*Methylhydrat des Trimethylrosanilins.* Zur Darstellung der freien Base wird das wie oben erwähnt gewonnene Rohproduct, behufs weiterer Reinigung, 3 bis 4mal in Wasser gelöst, filtrirt und mit Kochsalz ausgesalzen, und eine verdünnte Lösung desselben schliesslich in eine Natronlösung gegossen. Es scheidet sich ein blauer schwach krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich durch Waschen mit Wasser und Pressen zwischen Fliesspapier vom Alkali befreien lässt. Beim Trocknen tritt die krystallinische Beschaffenheit, immer noch schwach, aber etwas deutlicher hervor. Die Violettbase bildet im trocknen Zustande ein rothbraunes Pulver, welches in Wasser und Aether unlöslich ist, sich dagegen in Alkohol mit schön violetter Farbe auflöst; auch von verdünnten Säuren wird die Base mit Leich-

tigkeit aufgenommen. Die so gebildeten Salze werden durch Ammoniak nicht zerlegt.

Da die Violettbasis in Wasser schmilzt, so wurde sie für die Analyse im Wasserbade getrocknet. Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel

$$\text{C}_{24} \text{H}_{29} \text{N}_3 \text{O} = \text{C}_{20} \text{H}_{16} (\text{CH}_3)_3 \text{N}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HO}$$

Theorie.		Versuch.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	
$\text{C}_{24}$	288	76.80	75.37	76.28	76.80	—	—
$\text{H}_{29}$	29	7.73	7.69	7.68	7.96	—	—
$\text{N}_3$	42	11.20	—	—	—	11.11	10.92
O	16	4.27	—	—	—	—	—
	<u>375</u>	<u>100.00</u>					

Die erwähnten Stickstoffbestimmungen wurden nach der volumetrischen Methode ausgeführt.

*Jodmethylat des Trimethylrosanilins.* Löst man die eben beschriebene Base in wenig Alkohol und versetzt die Flüssigkeit mit Jodwasserstoffsäure und Wasser, so scheidet sich die Jodverbindung alsbald in ausserordentlich kleinen, unter dem Mikroskop immerhin noch deutlich erkennbaren Nadeln aus. Dieselben sind in Alkohol und Wasser nur schwierig löslich; beim häufigen Umkrystallisiren aus dem erstgenannten Lösungsmittel scheint sich das Jodmethylat zu zerlegen, indem gleichzeitig eine schwerer lösliche Verbindung gebildet wird, welche letztere einen mit der Zahl der Krystallisationen wachsenden Kohlenstoffgehalt zeigt. Die folgenden Analysen I—IV beziehen sich auf die wie oben angegeben dargestellten aber nicht umkrystallisirten Substanzen, für Analyse V wurde die Verbindung angewendet wie sie auf directen Zusatz von Jodwasserstoffsäure zur Lösung des Chlormethylats ausfällt. Der Ursprung der zu Analyse VI verwendeten Substanz wird weiter unten noch näher bezeichnet werden. Sämmtliche Präparate waren bei 100° getrocknet. Die Stickstoffbestimmung wurde volumetrisch gemacht; Jodbestimmung III durch Digestion der Verbindung mit frischgefälltem Silberchlorid und Ermittlung des in Lösung befindlichen Chlors, Jodbestimmungen IV und V durch Verbrennung mit Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat. Der Formel

$$\text{C}_{24} \text{H}_{28} \text{N}_3 \text{I} = \text{C}_{20} \text{H}_{16} (\text{CH}_3)_3 \text{N}_3 \cdot \text{CH}_3 \text{I}$$

gehören folgende Werthe an.

Theorie.		Versuch.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\text{C}_{24}$	288	59.38	59.36	—	—	—	—
$\text{H}_{28}$	28	5.77	5.93	—	—	—	—
$\text{N}^3$	42	8.66	—	8.8	—	—	—
I	127	26.19	—	—	26.91	26.01	26.56
	<u>485</u>	<u>100.00</u>					

Zur Vergleichung mögen hier die Zahlen eingefügt werden, welche bei der Analyse der aus Rosanilin dargestellten Verbindung erhalten wurden, wobei bemerkt werde, dass sich die Analysen VII bis XI auf Substanzen beziehen, welche durch Erhitzen von Jodgrün aus Rosanilin auf 100° erhalten wurden. Analyse XII hat auf die durch Erhitzen von Jodgrün in alkoholischer Lösung unter Druck entstandene Verbindung, Analyse XIII endlich auf ein direct durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin erhaltenes Product Bezug.

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.
Kohlenstoff	59.75	—	—	—	—	—	—
Wasserstoff	6.00	—	—	—	—	—	—
Jod . . .	—	25.97	26.25	26.20	26.57	27.01	26.52

*Methylpicrat des Trimethylrosanilins.* Für die Darstellung dieses Salzes wird ein Ueberschuss der Base mit Alkohol zum Sieden erhitzt, die abfiltrirte Lösung alsdann mit einem Drittheile ihres Volums kochenden Wassers vermischt und mit einer alkoholischen Picrinsäurelösung versetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Picrat in schönen broncefarbenen Nadeln ab, die sich leicht in siedendem und etwas weniger leicht in kaltem Alkohol lösen. In heissem Wasser sind sie wenig löslich, in kaltem fast unlöslich. Gut ausgebildete Krystalle werden nur aus wässrigem Alkohol erhalten. Das Methylpicrat zerlegt sich, ebenso wie das Jodmethylat, beim Umkrystallisiren. Unter Abscheidung von Picrinsäure entstehen kohlenstoffreichere Verbindungen. Will man umkrystallisiren, so muss dies aus wässrig-alkoholischer Picrinsäurelösung geschehen. Für die Analyse wurden die so erhaltenen Krystalle bei 100° getrocknet.

Die Formel



verlangt

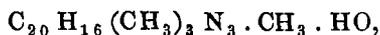
	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Kohlenstoff	61.43	62.12	61.68
Wasserstoff	5.13	4.47	5.39

Die für Analyse I. angewendete Substanz war wie oben angegeben dargestellt; der Ursprung des Präparats für Analyse II. wird weiter unten erwähnt werden.

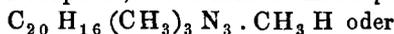
*Leukoverbindung, dem Methylhydrat des Trimethylrosanilins entsprechend.* Lässt man eine Lösung der Violettbase in einem Ueberschusse von alkoholischem Schwefelammonium einige Stunden lang unter Druck bei 100° digeriren, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit abgeplattete Nadeln aus, welche man abfiltrirt, mit Alkohol wäscht und zwischen Fliesspapier abpresst. Um sie vollständig zu

reinigen, wird die Base in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, und die mit einer zur völligen Neutralisation unzureichenden Menge Ammoniak versetzte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, wobei sich fremde Beimengungen als schwarze geschmolzene Masse auf der Oberfläche ausscheiden. Beim Uebersättigen der abfiltrirten Lösung mit Ammoniak fällt die Leukobase als eine weisse verfilzte Masse, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Grosse breitgedrückte Krystallnadeln, welche beim Trocknen einen Stich ins Violette annehmen, in kaltem sowohl als in heissem Wasser nur wenig löslich sind, leicht löslich in Alkohol und Aether, zumal beim Erwärmen. Für die Analyse wurde die Base bei 100° getrocknet.

Durch die Einwirkung von Reductionsmitteln können sich aus der Base



je nachdem man annimmt, dass sich während der Reduction Wasser oder Methylalkohol abspaltet, die beiden Leukokörper



bilden. Die Analyse erlaubt kaum zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wie folgende Zahlen zeigen

Theorie.			Theorie.			Versuch.		
	I.	II.		I.	II.	I.	II.	III.
$\text{C}_{24}$	288	80.22	$\text{C}_{23}$	276	80.00	79.88	80.12	81.22
$\text{H}_{29}$	29	8.08	$\text{H}_{27}$	27	7.82	8.30	8.68	8.46
$\text{N}_3$	42	11.70	$\text{N}_3$	42	12.80	—	—	—
	359 100.00			245 100.00				

Die hohen Wasserstoffprocente, welche die Analyse ergeben hat, dürften für die erste Formel sprechen. Dass der bei der Bildung von Leukoverbindungen sich anlegende Wasserstoff durch die Methylgruppe ersetzt werden kann, ist überdiess durch die Bildung des sogenannten octomethylirten Leukanilins zur Genüge erhärtet.

Die aus dem Methylhydrat des Trimethylrosanilins entstehende Leukobase ist ein dreisäuriges Triamin, wie sich aus der Untersuchung des Platinsalzes unzweifelhaft ergibt.

Die verdünnte salzsaure Lösung der Base wird durch Platinchlorid nicht gefällt; beim Stehen über Schwefelsäure setzt die Flüssigkeit grosse dicke Prismen ab, welche durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von der anhängenden Mutterlauge befreit werden können. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen eine weitere Ausbeute weniger gut ausgebildeter Krystalle. Versetzt man die concentrirte salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so entsteht ein amorpher gelber Niederschlag, der sich aber schnell in concentrisch gruppirte Krystallnadeln verwandelt. Das Salz enthält



	Theorie.	Versuch.
Platin	30.28	30.48

Die Analyse der im Vorstehenden beschriebenen Körper, der Base, des Jodwasserstoffsäure- und des pikrinsauren Salzes, sowie der Leukoverbindung fixiren in unzweideutiger Weise die Zusammensetzung des durch Oxydation aus dem Dimethylanilin erzeugten Farbstoffs. Dieselbe stimmt mit derjenigen eines Körpers, welcher durch directe Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin, zumal aber durch Erhitzen des aus dem Rosanilin gebildeten Dijodmethylats (Jodgrüns) entsteht. Sind die auf beiden Wegen gewonnenen Verbindungen isomer oder identisch? Wäre der hier in Frage stehende violette Farbstoff nicht aus reinem Dimethylanilin, sondern aus einer Mischung von etwa 1 Mol. Dimethylanilin und 2 Mol. Methyltoluidin entstanden, man würde, bei völliger Uebereinstimmung der Eigenschaften beider Substanzen, diese Frage kaum aufgeworfen haben. Da nun aber das letztgenannte Aggregat von Moleculen dieselbe Anzahl von Methylgruppen aufzuweisen hat, welche auch in 3 Mol. Dimethylanilin vorhanden sind, so können irgend welche Zweifel hinsichtlich der Identität der beiden Verbindungen einzig und allein in dem Bedenken wurzeln, dass diese Methylgruppen den beiden Molecularcomplexen in wesentlich verschiedener Weise eingefügt sind, dass sie in dem Dimethylanilin ausschliesslich in dem Aminflügel stehen, während sie sich in dem Methyltoluidin, gleichartig auf Benzol- und Ammoniakhälfte vertheilen. Zur Beschwichtigung dieser Bedenken darf ich aber wohl an die Versuche über Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molecule erinnern, von denen die Gesellschaft vor einigen Monaten Kenntniss genommen hat<sup>1)</sup>. Wenn diese Versuche gezeigt haben, dass unter dem Einflusse höherer Temperatur die Methylgruppen, eine um die andere, aus dem Ammoniakfragmente des Molecules in den Benzolkern übertreten, so wird man die Annahme kaum beanstanden wollen, dass auch bei der gewaltsamen Erschütterung, welche die Methylanilinemoleculen durch die Oxydation erfahren, eine ähnliche Methylwanderung stattfinden könne.

Welchen Werth man aber auch diesen speculativen Auffassungen beilegen mag, für die Entscheidung der Frage konnten weitere experimentale Argumente beigebracht werden. War das aus Methylanilin gewonnene mit dem aus Rosanilin entstehenden Violett identisch, so musste es sich durch weitere Zufuhr vom Jodmethyl zunächst in das grüne Dijodmethylat, und schliesslich in das prachtvoll krystallisirende, charakterische violette Trijodmethylat verwandeln.

<sup>1)</sup> Hofmann, Diese Berichte V, 704.

Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche haben ein unzweideutiges Ergebniss geliefert.

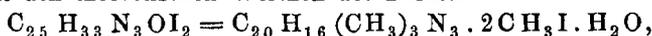
Wird ein Gemenge von 3 Th. des oben (S. 359) erwähnten, aus Dimethylanilin dargestellten violetten Monojodmethylats und 2 Th. Jodmethyl (ungefähr 1 Mol. des ersteren und 2 Mol. des letzteren) mit einer zur Lösung hinreichenden Menge Methylalkohol übergossen und die Flüssigkeit alsdann in Glasröhren 4 Stunden lang auf 115—120° erhitzt, so zeigt sich die tief-violett, mit einem Stich ins Blaugrüne gefärbte Lösung nach dem Erkalten von einer prachtvollen Krystallisation wohl ausgebildeter grünbrauner, metallisch glänzender Nadeln durchsetzt, welche nur abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen zu werden brauchen, um als das chemisch reine Trijodmethylat erkannt zu werden. Dass die Mutterlauge eine reichliche Menge Dijodmethylats, (Jodgrüns) enthalte, ergibt sich alsbald, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser mischt und auf Fließpapier giesst. Augenblicklich umrandet sich die von der Flüssigkeit direct benetzte violette Stelle mit einem breiten Saum des schönsten Grüns. Noch eleganter gestaltet sich der Versuch, wenn man die mit Wasser versetzte Lösung mit Amylalkohol schüttelt. Sobald sich die beiden Flüssigkeiten wieder geschieden haben, schwimmt scharf gesondert eine amylnkoholische Schicht von Jodgrün auf der wässrigen Lösung violetter Farbstoffe.

*Dijodmethylat.* Um die Bildung dieser Verbindung aus dem Methylanilin-violett durch eine Zahl zu constatiren, wurde die oben erwähnte Mutterlauge, welche neben unverwandtem Monojodmethylat nur kleine Mengen des Trijodmethylats enthält, zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt, und dann mit einer reichlichen Menge von Wasser gemischt. Die grüne Lösung wurde alsdann mit einer wässrigen Lösung von Picrinsäure gefällt, und der Niederschlag mehrfach aus einer verdünnten alkoholischen Picrinsäurelösung umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden die mir wohlbekanntesten, gelbgrünes Licht durchlassenden, kupferrothes Licht reflectirenden Prismen des *Dimethylpicrats* erhalten. Der Formel  $C_{37}H_{35}N_9O_{14} = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \cdot 2[CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3O]$  entsprechen folgende Werthe, welche ich mit den Analysen der nach beiden Methoden gewonnenen Präparate zusammenstelle.

	Theorie.	Versuch.			
		Aus Methylanilin abstammend.	Aus Rosanilin abstammend.		
		I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	53.55	54.13	54.10	53.81	53.74
Wasserstoff	4.22	4.65	4.75	4.66	4.50

Bei dem Maasstabe, auf den sich meine Versuche naturgemäss beschränken mussten, war keine Aussicht vorhanden, das Dijod-

methylat selbst im reinen Zustande zu erhalten. Unter diesen Umständen war es mir eine Freude, dass sich Hr. Dr. H. Buff, dem die Hilfsmittel eines grossen industriellen Etablissements zur Verfügung stehen, in liebenswürdigster Weise dieser Aufgabe hat unterziehen wollen. Das mir übersendete, etwa 50 Grm. wiegende, vollendet krytallisirte Präparat, welches aus chemisch reinem Dimethylanilin dargestellt war, zeigte alle Eigenschaften des aus Rosanilin gewonnenen. Es wurden aber gleichwohl noch einige analytische Bestimmungen mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführt, welche ich mit den theoretischen Werthen der Formel



sowie einigen bei Gelegenheit der mit Hrn. C. Girard gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit erhaltenen, noch nicht veröffentlichten Zahlen zusammenstelle.

	Theorie.	Aus Rosanilin stammend.			Versuch.			Aus Methylanilin stammend.		
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.			
C <sub>25</sub>	300 46.51	46.60	46.47	—	—	—	—	—	—	
H <sub>33</sub>	33 5.11	5.30	5.52	—	—	—	—	—	—	
N <sub>3</sub>	42 6.52	—	—	—	—	—	—	—	—	
O	16 2.48	—	—	—	—	—	—	—	—	
I <sub>2</sub>	254 39.38	—	—	39.25	39.37	39.46	38.80	—	—	
	<u>645 100.00.</u>									

Einer Temperatur von 100° ausgesetzt, verwandelt sich das aus Methylanilin erhaltene, gerade so wie das aus Rosanilin entstandene Grün in das violette Monjodmethylat. Die oben (S. 359) mitgetheilte Analyse VI bezieht sich auf das Umwandlungsproduct des aus Methylanilin entstandenen Grüns. Ueberdies wurde auch noch der Gewichtsverlust bestimmt, welchen das schwefelsäure-trockne Jodgrün bei seinem Uebergang in Monojodmethylat erleidet.

Verlust	Theorie.	Grün aus Methylanilin.		Grün aus Rosanilin.	
		I.	II.	III.	III.
	24.80	24.61	24.71	24.83	24.83

*Trijodmethylat.* Es blieb nunmehr nur noch übrig auch das aus dem Methylanilin abstammende Trijodmethylat durch die Analyse mit dem aus dem Rosanilin gewonnenen zu identificiren. Es wurde bereits oben erwähnt, dass sich diese schöne Verbindung mit Leichtigkeit durch die directe Einwirkung des Jodmethyls auf das Rosanilin darstellen lässt. Da ich mich in letzter Zeit mit dieser Darstellung zum Oefteren beschäftigt habe, so mögen einige Erfahrungen, welche gesammelt wurden, an dieser Stelle miteinfließen. Eine ganz gute Ausbeute wird erhalten, wenn eine Mischung von 10 Th. Rosanilinbase, 12 Th. Jodmethyl und 20 Th. Methylalkohol — sämmtliche Substanzen

möglichst rein — in einem emaillirten Autoclaven 3 bis 4 Stunden lang einer 115° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt wird <sup>1)</sup>). Beim Oeffnen des Autoclaven entweicht eine reichliche Menge von Methyläther, und die ausgegossene Flüssigkeit ist in der Regel schon mit schönen Krystallen durchzogen. Versetzt man die Flüssigkeit nach dem Abdestilliren des Methyljodids mit Alkohol, so erscheint bald eine zweite Krystallisation, allein noch wochenlang fährt die fast syrupdick gewordene Flüssigkeit fort Krystalle abzusetzen. Die Krystalle brauchen nur einmal umkrystallisirt zu werden um völlig rein zu sein; es sind braungüne, metallisch schillernde, halbcentimeter lange Nadeln, welche in Wasser und Aether unlöslich sind, und in erheblicher Menge nur von siedendem Alkohol gelöst werden. Diese Krystalle lassen sich in keinerlei Weise von dem Trijodmethylat unterscheiden, welches, wie bereits oben erwähnt, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das aus Dimethylanilin stammende Monojodmethylat erhalten wird.

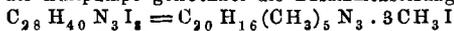
Den Werthen, welche der Formel



entsprechen, stelle ich die Versuchszahlen gegenüber, welche bei der Analyse von, aus sehr verschiedener Quelle stammenden Präparaten gewonnen wurden.

Theorie.			Versuch.								
			Aus Methylanilin nach Umwandlung in Monojodmethylat.								
			I.	II.	III.						
C <sub>26</sub>	312	40.57	40.38	—	—						
H <sub>34</sub>	34	4.42	4.55	—	—						
N <sub>3</sub>	42	5.47	—	—	—						
I <sub>3</sub>	381	49.54	—	49.43	50.07.						
	<u>769</u>	<u>100.00</u>									
			Aus Rosanilin.								
			direct.			Nach Umwandlung in Dijodmethylat. Monojodmethylat.					
			IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Kohlenstoff	40.42	40.66	—	—	—	—	—	—	40.16	—	—
Wasserstoff	4.23	4.30	—	—	—	—	—	—	4.42	—	—
Jod	—	—	49.51	49.70	49.51	49.20	—	—	49.49	48.8	—

<sup>1)</sup> Wird zu stark erhitzt, so enthalten die Digestionsröhren oft gar keinen Farbstoff mehr. Die ganze Menge des Rosanilins ist in das sogenannte octomethylirte Leukanilin übergegangen. In einem Versuche hatte sich eine erhebliche Quantität dieser Verbindung als Nebenproduct gebildet. Die in der Farbstofflösung alsbald erscheinenden, in Alkohol und Aether schwer löslichen, weissen Krystalle konnten durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden und zeigten unter der Luftpumpe getrocknet die Zusammensetzung

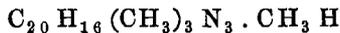


Theorie.		Versuch.	
Jod	47.68	47.59	

Noch mögen hier einige die Geschichte des Trijodmethylas vervollständigende Bemerkungen eine Stelle finden.

Versuche, das dem Trijodmethylat entsprechende Trimethylpicrat darzustellen, sind fehlgeschlagen. Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des ersteren mit einer Lösung von Picrinsäure in Alkohol entstanden die schönen Nadeln des Monomethylpicrats. Die oben bei der Beschreibung dieser Salze unter II. angeführte Analyse bezieht sich auf ein so gewonnenes Präparat. Eben so wenig hat die Behandlung des Trijodmethylats mit Silberpicrat die gesuchte Verbindung geliefert.

Eine ähnliche Umwandlung der Tri- in die Monoverbindung scheint bei Reduction des Trijodmethylats zu erfolgen. Digerirt man das schönkrystallisirte Jodid einige Stunden lang mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium und reinigt das Reductionsproduct auf die oben angegebene Weise, so erhält man eine Verbindung, welche in ihren Eigenschaften vollständig mit der aus dem Monojodmethylat gewonnenen übereinstimmt. Die Formel



verlangt

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Kohlenstoff	80.22	80.42	80.56
Wasserstoff	8.08	8.61	3.23

Das Trijodmethylat verträgt eine Temperatur von 130° ohne sich zu verändern. Wird aber die Temperatur auf 150 bis 160° gesteigert, so entweicht langsam aber continuirlich Jodmethyl. Nach vierzehntägigen Erhitzen hatte das Trijodmethylat (aus Rosanilin dargestellt) 37.4 pCt. verloren; beim Uebergang in das Monojodmethylat hätten 36.93 pCt. entweichen müssen.

Aus den auf den vorstehenden Blättern mitgetheilten, vergleichenden Untersuchungen ziehe ich den Schluss, dass die aus dem Dimethylanilin durch Oxydation hervorgehenden violetten Farbstoffe mit den durch Methylierung des Rosanilins gebildeten identisch sind.

#### Untersuchung einiger fabrikmässig gewonnenen Methylviolette.

In einem früheren Paragraphen dieses Aufsatzes ist bereits erwähnt worden, dass im Verlaufe der Arbeit auch verschiedene violette Farbstoffe untersucht worden sind, wie sie im Handel vorkommen. Es gelingt nur schwierig aus diesen Producten reine Verbindungen zu gewinnen, welche analysirt werden können. Ein Paar Zahlenresultate, welche hier noch folgen sollen, mögen gleichwohl dazu

dienen, die fabrikmässig dargestellten Producte mit einigen der von mir analysirten Verbindungen zu identificiren.

*Jodmethylat.* Analysen I und II beziehen sich auf eine Verbindung, welche aus einem von der Firma Clavel in Basel, angeblich nach dem Verfahren von Poirrier und Chappat fabricirten Farbstoff gewonnen war. Das Handelsproduct war mit Alkali behandelt, die sorgfältig ausgewaschene Base in alkoholischer Lösung mit Jodwasserstoffsäure gefällt und das rohe Salz aus siedendem Wasser, in dem es ausserordentlich schwer löslich ist, umkrystallisirt worden. Es bildet ein schwach krystallinisches Pulver, welches bei 100° getrocknet ward. Für die Analysen III, IV und V ist ein Violett verwendet worden, welches aus der Tillmann'schen Fabrik in Crefeld stammte. Es war von Hrn. Dr. H. Buff, nach dem gewöhnlichen in den Werkstätten der Fabrik eingehaltenen Verfahren durch Behandlung von Rosanilin mit Jodmethyl gewonnen worden. Ich erhielt es als Jodid. Für die Analyse wurde der mit kaltem Wasser gewaschene Farbstoff einfach aus siedendem Wasser umkrystallisirt und das krystallinische Pulver bei 130° getrocknet.

	Theorie.		Versuch.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>24</sub>	288	59.38	59.92	60.20	—	—	—
H <sub>28</sub>	28	5.77	6.13	6.09	—	—	—
N <sub>3</sub>	42	8.66	—	—	—	—	—
I	127	26.19	—	—	25.8	26.2	26.13
	<hr/>						
	485.	100.00					

*Picrat.* Das analysirte Salz war aus dem Clavel'schen Violett dargestellt worden. Zu diesem Ende hatte man eine Lösung der gereinigten Base in Alkohol mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt und die Flüssigkeit mit heissem Wasser gemischt. Es waren gut ausgebildete Nadeln entstanden, welche bei 100° getrocknet wurden.

Dem Methylpikrat entsprechen

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	61.43	61.99
Wasserstoff	5.13	5.54

Noch will ich hier anhangsweise des Verhaltens gedenken, welches die Base sowohl des Baseler als des Crefelder Violett gegen Platinchlorid zeigt. Versetzt man die tief-gelbe Lösung der Base in rauchender Salzsäure mit concentrirter Platinlösung, so entsteht eine verhältnissmässig geringe braune amorphe Fällung, welche man abfiltrirt. Das Filtrat liefert beim Abdampfen auf dem Wasserbade prachtvolle, granatrothe, mehrere Centimeter lange abgeplattete Nadeln, welche sich aus rauchender Salzsäure umkrystallisiren lassen, bei Berührung mit Wasser und Alkohol aber unter Regeneration des violetten Farbstoffs alsbald

zersetzt werden. Es ist nicht leicht, diese Substanz trocken zu erhalten; bei 100° erleidet sie eine langsame Zersetzung.

Die Analyse der aus beiden Basen dargestellten Platinsalze hat nahezu übereinstimmende Resultate geliefert, welche aber nur annähernd auf die wahrscheinliche Formel

$2 [C_{20} H_{16} (CH_3)_3 N_3 \cdot CH_3 Cl \cdot 2HCl] \cdot 3 Pt Cl_4$   
hinweisen.

*Leukokörper.* Durch Behandlung des Crefelder Violetts mit Schwefelammonium und Reinigung des gebildeten Reductionsproductes nach dem in einem früheren Paragraphen beschriebenen Verfahren wurde ein wohlkrystallisirter Leukokörper erhalten. Die Eigenschaften desselben stimmten in jeder Beziehung mit denen der Leukoverbindung, welche das aus Dimethylanilin dargestellte Jodmethylat geliefert hatte. Der oben für diese Verbindung angenommenen Formel entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	80.22	79.94
Wasserstoff	8.08	7.62

Auffallend ist bei dieser Analyse der wesentlich hinter der Theorie zurückbleibende Wasserstoffgehalt; es soll deshalb diese Bestimmung gelegentlich noch einmal wiederholt werden.

## 112. Theodor Petersen: Zur Constitution der Benzolkörper.

(Eingegangen am 13. März.)

Andere, zumeist nicht aufschiebbar Arbeiten haben es mir während zweier Jahre nicht vergönnt, auf dem hochinteressanten Gebiete der substituirten Benzole, insbesondere der Nitrochlorphenole, grössere Studien vorzunehmen, in neuerer Zeit konnte der Gegenstand jedoch wieder aufgenommen werden.

Versuche, aus der bekannten Dichlorbenzoësäure Dichlorbenzol 1, 2 abzuschneiden, hatten bislang keinen günstigen Erfolg, sollen aber fortgesetzt werden. Einigermaassen befriedigt haben mich einige mit dem flüchtigen Nitrophenol angestellte Versuche. Das aus diesem Körper erhaltene amidirte, azotirte, nach Schmitt's Methode in Chloroplatinat und endlich in Chlorphenol übergeführte Produkt lieferte in der Kalischmelze weder Hydrochinon, noch Resorcin, gab vielmehr Reaction auf Brenzcatechin; übrigens wurde viel in der Schmelze zersetzt.

Ich hatte in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> meine Ansichten über die Constitution der bekannten Nitrochlorphenole niedergelegt. Es

<sup>1)</sup> Diese Ber. III, 850. 1870.