

**140. H. Römer und W. Link: Ueber Nitro-, Amido- und Oxymethylanthrachinon.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. März von Hrn. H. Römer.)

(Eingegangen am 28. März.)

Seit einiger Zeit findet sich zuweilen in dem rohen Anthracen ein höheres Homologe desselben, das Methylantracen, und besonders in dem, amerikanischen Ursprunges, tritt es oft in nicht unerheblichen Mengen auf; es ist ein recht beständiger Körper, liefert bei der Oxydation Methylanthrachinon, und auch bei den weiteren Prozessen, die zur Darstellung des Alizarins aus dem Anthrachinon führen, also bei der Sulfurirung und der darauf folgenden Natronschmelze wird die Methylgruppe nicht eliminirt. Man erhält, wenn ein Gemenge von Anthrachinon und Methylanthrachinon auf Alizarin verarbeitet wird, ein solches, verunreinigt mit einem anderen Farbstoff, welcher der Nuance des ersteren bedeutend Abbruch thut. Die Alizarinfabrikanten haben natürlich versucht, diese schädliche Beimengung vom Anthrachinon zu entfernen, und es sind die Herren Brönner<sup>1)</sup>, welche sich ein Verfahren haben patentiren lassen, welches diesen Zweck erreicht. Sie digeriren das Rohanthrachinon mit Benzol, worin das Methylanthrachinon leicht, das Anthrachinon dagegen schwer löslich ist.

Wir verdanken der Güte der Herren Brönner eine erhebliche Menge eines so gewonnenen Methylanthrachinons und sagen ihnen hierfür unsern verbindlichsten Dank. Dasselbe erwies sich noch nicht als ein einheitlicher Körper, und wurde auf folgende Weise gereinigt: Man schüttelt es zunächst mit einer zur Lösung bei weitem nicht ausreichenden Menge Benzols, wobei dasselbe harzige Produkte und andere Verunreinigungen mit brauner Farbe aufnimmt. Der Rückstand wird mit heissem Benzol extrahirt, bis dasselbe anfängt nur wenig aufzunehmen. Aus der heiss gesättigten dunkelgelben Benzollösung scheiden sich kleine, schmutzig gelbgefärbte Nadeln ab, die nach dem Waschen mit etwas Benzol getrocknet, und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Es ist dies nöthig, um noch kleine Mengen Anthrachinon, die durch Benzol gelöst worden waren, zu entfernen, denn in Alkohol ist dieses ja sehr schwer, das Methylanthrachinon dagegen leicht löslich. Letzteres erhält man so in hellgelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 177<sup>o</sup>. Es muss sich auch in kaltem Alkohol vollständig auflösen, und darf durch fraktionirte Krystallisation den Schmelzpunkt weder erhöhen noch erniedrigen, anderenfalls muss die oben erwähnte Behandlung noch einmal wiederholt werden. Von anderen Eigenschaften sei noch erwähnt, dass es auch in Eisessig und Benzol sehr

<sup>1)</sup> Deutsches Reichs-Patent 21681.

leicht löslich ist, in Aether etwas weniger leicht. Aus Nitrobenzol krystallisirt es in besonders schönen glänzenden Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht mit blutrother Farbe, welche beim Erhitzen in violett übergeht. Die Sublimation giebt fast weisse Nadeln, nur wenig verkohlt.

Eine Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	80.90	81.08 pCt.
H	4.66	4.50 »

Dem Schmelzpunkt nach zu urtheilen ist der vorliegende Körper identisch mit dem von Wachendorff und Zincke<sup>1)</sup> aufgefundenen Methylanthrachinon. Leider geben die Herren weiter keine Eigenschaften an, als dass es bei 177—179° schmilzt, aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirt und in fast farblosen sublimirt.

Das andere durch O. Fischer<sup>2)</sup> bekannt gewordene Methylanthrachinon schmilzt bei 162—163°, und soll in Eisessig und Benzol schwer löslich sein, woraus also zu schliessen ist, dass wir es mit diesem hier nicht zu thun haben. Eine weitere Stütze dafür ist in der Angabe über seine Bildung zu finden. Es bildet sich nämlich aus dem entsprechenden Methylanthracen nur dann, wenn dieses in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure behandelt wird, während bei Einwirkung von Chromsäure Anthrachinoncarbonsäure entstehen soll. Das Methylanthrachinon von Wachendorff und Zincke, sowie das uns zu Gebote stehende, war aber bei der Verarbeitung von Rohanthracen auf Anthrachinon durch Chromsäure erhalten worden.

Schliesslich hat E. Börnstein<sup>3)</sup> ein Methylanthrachinon, welches aus derselben Quelle stammte, wie das unsere in Methylbibromanthracen verwandelt, und gefunden, dass es nicht identisch mit dem von Fischer, noch dem von Liebermann und Seidler<sup>4)</sup> beschriebenen zu sein scheint.

#### Nitromethylanthrachinon.

Da sich das *o*-Nitroanthrachinon äusserst leicht in die Amido-, und diese in die Oxyverbindung<sup>5)</sup> überführen lässt, haben wir versucht, dieselben Reaktionen mit dem obigen Methylanthrachinon auszuführen, erstens um festzustellen, ob die Methylgruppe hierbei intact bleibt oder sich abspaltet, und in der Hoffnung, dass sich eventuell das Oxymethylanthrachinon durch die Kalischmelze leichter als dies auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1485.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 675.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1820.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XI, 1605.

<sup>5)</sup> H. Römer. Diese Berichte XV, 1786.

dem Wege der Sulfosäure der Fall ist, in ein Dioxymethylantrachinon überführen liesse. Da nun zwei derselben auch ihrer Constitution nach bekannt sind, so würde, falls sich eines dieser beiden hierbei bildet, die Constitution unseres Methylantrachinons festgestellt worden sein.

Es wurde zunächst die Nitroverbindung auf folgende Weise dargestellt:

Man löst 2 Theile Methylantrachinon in concentrirter Schwefelsäure und setzt hierzu einen Theil Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48, d. h. circa die zur Bildung einer Mononitroverbindung nöthige Menge. Sofort geht die ursprünglich blutrothe Farbe in eine gelbe über, es tritt schwache Erwärmung ein, und nach wenigen Minuten beginnt sich ein gelber krystallinischer Niederschlag abzuscheiden. Nach 24 Stunden ist die Reaction beendet und man giesst in Wasser, wobei sich ein hellgelb gefärbtes Produkt abscheidet. Dasselbe wird gewaschen und so oft mit Alkohol ausgekocht, bis die Farbe der Auszüge, die erst gelbroth war, eine ganz hellgelbe geworden ist. Hierbei geht eine zweite bei der Nitrirung in geringer Menge gebildete Substanz in Lösung. Der Rückstand wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt, wodurch man sofort ein constant bei 269 bis 270° schmelzendes Produkt erhält. Wird dasselbe fraktionirt krystallisirt, so schmelzen alle Fraktionen bei derselben Temperatur und zeigen alle dieselben Eigenschaften. Die Anwendung einer starken Schwefelsäure ist von Wichtigkeit, sonst bilden sich die in Alkohol leichter löslichen Produkte in grösserer Menge. Erwärmt man, so entstehen andere Nebenprodukte, und deshalb wurde zur Darstellung grösserer Mengen die Methode so zu modificiren gesucht, dass sich fast ausschliesslich die bei 269—270° schmelzende Verbindung bildet. Dies geschieht, wenn man folgendermaassen operirt:

2 Theile Methylantrachinon werden in der 6—7fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst, und zu der Lösung nach und nach unter Abkühlung 1 Theil Kaliumnitrat zugefügt. Alsbald erstarrt das Ganze zu einem dicken grünlich gelben Brei; es wird nun allmählich Wasser zugesetzt, und weiter verfahren, wie oben angeführt.

Auf diese Weise dargestellt war dem Nitromethylantrachinon nur eine sehr kleine Menge einer leicht löslichen Substanz beigemischt.

Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_2 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}$
C	67.54	67.41 pCt.
H	3.96	3.37 »

Die Eigenschaften sind folgende:

Sublimirt in kleinen fast weissen Nadeln.

In Alkohol und Aether sehr schwer löslich.

In Benzol schwer löslich, krystallisirt daraus in fast weissen Nadeln.

In Xylol ziemlich leicht löslich, krystallisirt daraus in hellgelben glänzenden Nadeln.

In Chloroform und Essigäther schwer löslich.

In Eisessig schwer löslich, krystallisirt daraus in hellgelben, glänzenden Nadeln.

In Nitrobenzol leicht löslich, liefert hellgelbe, glänzende Nadeln.

In Anilin löslich mit rothgelber Farbe; die Lösung verändert sich nicht auch bei längerem Kochen.

In kalter, concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, beim Erwärmen wird die Lösung zuerst rothgelb, dann braun, wobei der Geruch nach schwefliger Säure auftritt. Giesst man jetzt in Wasser, so fällt als purpurfarbener Niederschlag ein Farbstoff, der sich in Alkali mit prächtiger violettblauer Farbe auflöst. Die Lösung zeigt 2 Absorptionsbänder, etwas weiter entfernt vom Roth wie die des Alizarins.

Kochendes Kali ist ohne Einwirkung, schmelzendes Kali liefert wenig eines in Kalilauge löslichen Farbstoffs.

Dass das so dargestellte Nitromethylanthrachinon frei von Methylanthrachinon war, wird weiter unten gezeigt werden.

#### Amidomethylanthrachinon.

Zur Reduktion des Nitromethylanthrachinons ist es am vorteilhaftesten, alkalische Zinnoxidullösung anzuwenden: Man erhält die Amidoverbindung in theoretischer Ausbeute und sofort in krystallisirtem Zustand, wenn man auf folgende Weise verfährt:

Das Nitromethylanthrachinon wird, am besten in frisch gefälltem Zustande, mit einer verdünnten Zinnoxidullösung übergossen; die Flüssigkeit nimmt sofort eine schwach hellgrüne Farbe an, welche beim Erwärmen bald dunkler wird, und schliesslich in hellroth übergeht, wobei sich zunächst hellrothe, dann dunkelroth werdende Nadeln abscheiden, während die Flüssigkeit jetzt schwach purpurroth gefärbt erscheint. Ob die Reduktion beendet ist, erkennt man am besten daran, dass sich eine herausgenommene Probe vollständig in kalter, überschüssiger Salzsäure auflöst. Diese Reaktion zeigt gleichzeitig, dass die angewendete Nitroverbindung frei von Methylanthrachinon war. Es empfiehlt sich, die nöthige Menge Zinnoxidullösung nach und nach hinzuzusetzen und erst wenn dieses geschehen, bis nahe zum Kochen zu erhitzen. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln, die sofort den constanten Schmelzpunkt 202° zeigen. Besonders schön in langen, stark glänzenden Nadeln von demselben Schmelzpunkt wird sie erhalten, wenn man sie in lauwarmer, starker

Salzsäure löst, zur farblosen Lösung Wasser hinzufügt, bis ein rother Niederschlag entsteht, diesen durch Kochen in Lösung bringt, und erkalten lässt.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6O_2 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$
	I.	II.	
C	75.78	—	75.94 7Ct.
H	5.06	—	4.64 »
N	—	5.59	5.90 »

Von den Eigenschaften seien folgende erwähnt:

Sublimirt in langen, dunkelrothen Nadeln.

In Wasser fast unlöslich.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig leicht löslich mit gelber Farbe.

In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

Heisse Salzsäure giebt eine fast farblose Lösung, aus der sich beim Erkalten das salzsaure Salz in Form fast weisser Blättchen abscheidet: dasselbe wird durch Wasser zersetzt.

Wird von kochender Kalilauge nicht verändert; bei Einwirkung von schmelzendem Alkali bildet sich erst bei hoher Temperatur wenig eines in Kalilauge mit violetter Farbe löslichen Farbstoffs.

#### Acetylamidomethylantrachinon.

Es wurde in gewöhnlicher Weise dargestellt und krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in kleinen, hellrothen Nadelchen vom Schmelzpunkt 176—177°. Es ist in kalter Salzsäure unlöslich, was die Abwesenheit von etwa noch beigemengter freier Amidoverbindung beweist; beim Kochen dagegen tritt Spaltung in die Componenten ein, weshalb vollständige Lösung erfolgt; aus dieser fällt Wasser die Amidoverbindung in rothen Krystallen, die den oben angegebenen Schmelzpunkt besitzen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_2 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ NH \end{matrix} \cdot C_2H_3O$
C	73.50	73.12 pCt.
H	5.00	4.66 »

#### Oxymethylantrachinon.

Das *o*-Nitro- und das *o*-Amidoanthrachinon lassen sich, wie der Eine von uns<sup>1)</sup> gezeigt hat, leicht und quantitativ in die entsprechende

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1786.

Oxyverbindung überführen, wenn man nach einer bestimmten Methode arbeitet. Es schien wünschenswerth, festzustellen, ob auch das Amidomethylantrachinon unter gleichen Bedingungen glatt das Oxymethylantrachinon liefert. Ferner schien die Darstellung dieses Körpers ausser aus dem schon oben angeführten Grunde noch deshalb von Interesse, weil die Stellung der Methylgruppe in unserem Methylantrachinon auch bestimmt worden wäre, wenn es sich identisch mit einem der beiden auch ihrer Constitution nach bekannten Oxymethylantrachinone erwiesen hätte.

Zu seiner Darstellung wird zunächst eine Lösung des Amidomethylantrachinons in concentrirter Schwefelsäure mit so viel Wasser versetzt, dass die zuerst weisse Farbe der entstandenen Ausscheidung grade anfängt, in eine rothe überzugehen, also bis sich das schwefelsaure Salz anfängt zu zersetzen. Wenn Abkühlung eingetreten, wird so viel einer Lösung salpétrigsauren Kalis hinzugefügt, bis die abgeschiedenen Flocken hellgelb werden und der Geruch nach salpétriger Säure auftritt, und darauf nach Zusatz eines der ganzen Masse gleichen Volumens Wasser längere Zeit gekocht. Hierbei scheidet sich das Oxyprodukt in braungelben, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinenden Flocken ab; es wird darauf mit verdünnter Kalilauge gekocht, worin es schwer, aber fast vollständig mit purpurrother Farbe in Lösung geht. Salzsäure lässt aus der noch heissen Lösung einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag fallen, der in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, und daraus in orange gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178° krystallisiren. Die Verbindung sublimirt fast ohne Verkohlung in langgestreckten gelben Blättchen, deren Schmelzpunkt um ein paar Grade höher bei 180° liegt. Die Eigenschaften sind indessen auch nach dem Sublimiren, wie eine sehr genaue Vergleichung zeigte, die nämlichen geblieben. Dieselbe Erscheinung ist am Chinizarin beobachtet worden, indem das aus Alkohol krystallisirte bei 192—193°, das darauf sublimirte bei 194—195° schmilzt<sup>1)</sup>.

Der Schmelzpunkt 177—178° ändert sich nicht, wenn man die Substanz aus anderen Lösungsmitteln krystallisirt, noch wenn sie anderen Reinigungsmethoden, wie Ueberführen in das Barytsalz u. s. w. unterworfen wird. Sie bildet sich in fast quantitativer Ausbeute. Eine Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives, und die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoff folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_2 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\   \\ OH \end{matrix}$
C	74.82	75.63 pCt.
H	4.60	4.20 »

<sup>1)</sup> F. Grimm, diese Berichte VI, 508.

Der Kohlenstoffgehalt ist hier um ein Bedeutendes zu niedrig gefunden worden, was auffallender Weise auch der Fall ist bei den Zahlen, die Liebermann <sup>1)</sup> für das Oxyanthrachinon und Baeyer und Caro <sup>2)</sup> für das Erythrooxyanthrachinon (hier bis 1.2 pCt. zu wenig) erhielten. Obwohl nun die gefundenen Zahlen besser auf ein Oxyanthrachinon, Ber. C = 75.00, H = 3.6, stimmen, als auf ein Methyloxyanthrachinon, und man vielleicht annehmen könnte, dass die Methylgruppe bei dem Diazotiren abgespalten worden sei, so zeigen doch die folgenden Eigenschaften unserer Verbindung, dass sie mit keiner der beiden der Theorie nach möglichen und bekannten Monoxyanthrachinone identisch ist:

Sublimirt in langen, gelben Nadeln.

Schmelzpunkt 177—180°; Oxyanthrachinon schmilzt bei 302° Erythrooxyanthrachinon bei 191°.

In Wasser fast unlöslich.

In Aether leicht löslich mit gelber Farbe; die Lösung zeigt keine Absorptionsbänder.

In Benzol ebenso.

In concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löslich; die Lösung zeigt eine starke Verdunkelung im gelben und blauen Theil des Spectrums.

In kalter Kalilauge wenig, in heisser reichlicher löslich (Erythrooxyanthrachinon löst sich auch in kalter Kalilauge ziemlich leicht auf).

Die Kalischmelze liefert wenig eines Farbstoffs, der sich in Alkalien mit einer dem Alizarin ähnlichen Farbe löst. Sie geht nicht regelmässig von statten, während Oxyanthrachinon ganz leicht, und Erythrooxyanthrachinon, obwohl erst bei höherer Temperatur, aber sehr bald reines Alizarin liefert.

Frisch gefällt zeigt es beim Uebergiessen mit Baryt- oder Kalkwasser keine Veränderung, erst beim Kochen bilden sich rothe, ganz unlösliche Lacke. (Oxyanthrachinon löst sich sehr leicht in Baryt- und Kalkwasser; das Erythrooxyanthrachinon, allerdings schwerer, auch in kochendem Barytwasser.)

Mit Ammoniak oder Natriumcarbonat findet auch beim Kochen nur eine schwache Rothfärbung der Flüssigkeit statt; das Oxymethylantrachinon bleibt ungelöst.

In Alaunlösung unlöslich.

Mit alkoholischem Bleiacetat entsteht keine Fällung.

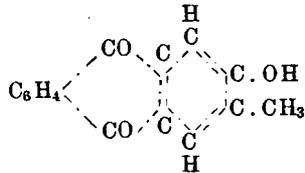
Immerhin ist aus diesem Vergleich des Oxymethylantrachinons mit dem Oxy- und dem Erythrooxyanthrachinon ersichtlich, dass es

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 869.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 970.

seinen Eigenschaften nach mehr dem letzteren ähnelt als dem Oxyanthrachinon, woraus vielleicht zu schliessen ist, dass es wie dieses die Hydroxylgruppe in der *o*-Stellung besitzt.

Was nun den Vergleich des Oxymethylanthrachinons mit seinen beiden bekannten Isomeren anlangt, so ist die Identität mit dem von Fraude<sup>1)</sup> entdeckten, in welchem die Hydroxylgruppe die Stellung 2, die Methylgruppe die Stellung 3 einnimmt, und welches also folgende Constitution besitzt:



total verschieden, indem dieses um circa 80° höher schmilzt und sich leicht in Baryt- und Kalkwasser löst. Viel mehr ähnelt es dem von Baeyer und Drewsen<sup>2)</sup> zuerst dargestellten Erythrooxymethylanthrachinon, in welchem die Hydroxyl- und die Methylgruppe die Stellung 1.4 einnehmen. Leider sind auch von diesem Körper so wenige Eigenschaften angegeben (auch der Schmelzpunkt ist nicht mitgetheilt), dass wir auf die Identität oder Nichtidentität mit unserer Verbindung keinen Schluss ziehen können. Darüber werden erst weitere Versuche Aufschluss geben; auch müssen wir es noch dahingestellt sein lassen, ob sich die beiden substituierenden Gruppen in einem Kern befinden, oder ob sie auf beide vertheilt sind.

#### Acetyloxymethylanthrachinon.

Es wird auf die gewöhnliche Weise dargestellt, und, aus Alkohol krystallisirt, in orangegelben, glänzenden Blättchen gewonnen, die den Schmelzpunkt 177° besitzen.

Eine Verbrennung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_2 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ O \end{matrix} \cdot C_2H_5O$
C	72.44	72.86 pCt.
H	4.94	4.28 »

Schliesslich wollen wir noch darauf aufmerksam machen, dass fast alle hier beschriebenen Derivate ungefähr denselben Schmelzpunkt besitzen wie dieses.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 163.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 346.

Es schmilzt:

Methylanthrachinon bei 177°,  
 Acetylamidomethylanthrachinon bei 176—177°,  
 Oxymethylanthrachinon bei 177—178°,  
 Acetyloxymethylanthrachinon bei 177°.

Berlin, Organisches Laboratorium der kgl. techn. Hochschule.

**141. H. Römer und W. Link: Ueber Amidomethylanthranol.**

[Vorgetragen in der Sitzung vom 12. März von Hrn. H. Römer.]

(Eingegangen am 28. März.)

Wenn man Amidoanthrachinon der längeren Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor aussetzt, so bildet sich ganz glatt Anthracylamin<sup>1)</sup>, das Anilin der Anthracenreihe. Wir haben nun Versuche angestellt, das höhere Homologe desselben, also das Toluidin der Anthracenreihe, auf dieselbe Weise aus dem in voriger Abhandlung beschriebenen Amidomethylanthrachinon zu gewinnen, weil es erstens wünschenswerth erschien, festzustellen, ob die Methylgruppe auf den Verlauf dieser Reaktion einen Einfluss ausübt, und zweitens waren durch Oxydation eines Gemisches der beiden homologen Amine interessante den Rosanilinen entsprechende Derivate in Aussicht gestellt.

Erhitzt man nach der für die Darstellung des Anthracylamins gegebenen Vorschrift Amidomethylanthrachinon mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 und etwas rothem Phosphor eine Stunde bis zum Kochen, setzt dann Wasser zu, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser, bis Ammoniak im Filtrat keine Fällung mehr giebt, so bleibt nur sehr wenig Substanz auf dem Filter zurück. Der grösste Theil des Reaktionsproduktes ist in Lösung gegangen, welche mit Ammoniak übersättigt, eine grosse Menge gelber Flocken abscheidet die sich ziemlich leicht in Alkalien, sehr leicht in Salzsäure und ebenso in Alkohol lösen und die an der Luft wenig beständig sind. Wir haben die Verbindung nicht näher untersucht, da sie äusserst schwer zu handhaben ist. Ganz anders verläuft die Reaktion bei Anwendung einer Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96. Erhitzt man mit der letzteren Amidomethylanthrachinon, dem sein halbes Gewicht an rothem Phosphor zugefügt ist auf dem Wasserbad, so wird die anfangs dickflüssige rothe Masse zunächst dünnflüssig, die Farbe der Lösung geht von roth in gelbgrün über, der Niederschlag wird dunkelgrün und schliesslich dunkelbraun. Giesst man jetzt nach Verlauf von circa

<sup>1)</sup> H. Römer, diese Berichte XV, 223.