

Ist $\frac{a}{v} > Q$, wie dies tatsächlich bei den Edelmetallen und der Kohle¹⁾ der Fall ist, so kann von einer positiven Lösungstension nicht die Rede sein; die gelösten Stoffe haben die Tendenz, sich abzuscheiden. Ist dagegen $\frac{a}{v} < Q$, wie bei den übrigen Metallen, so gilt das Umgekehrte.

Man erkennt hieraus, daß der allzu physikalische Begriff der elektrolytischen Lösungstension, welcher zu ganz unmöglichen Drucken (Drucke zur 50. und —27. Potenz) führt, durchaus entbehrlich ist.

Die Kenntnis der Größen $\frac{a}{v}$ ist von grundlegender Bedeutung für die Thermochemie, insofern wir mit Hülfe dieser Werte die wahren Bildungswärmen der Verbindungen, d. h. die Bildungswärmen der Verbindungen aus dem freien Atomzustand berechnen können.

247. Emil Votoček und Cyrill Krauz: Über eine neue Art von Isomerie in der Reihe des Oxy- und Alkoxy-malachitgrüns.

(Eingegangen am 13. Februar 1909.)

Über Oxy- und Alkoxyderivate des Malachitgrüns hat schon der erste von uns mit Herrn J. Jelinek gearbeitet²⁾. Es wurden damals Oxy- und Alkoxyaldehyde mit Dimethylanilin einerseits, und Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Phenolen und Phenoläthern andererseits kondensiert. Der Kondensationsverlauf war fast immer ein

¹⁾ Vergl. die Werte $\frac{a}{v}$ der obigen Tabelle mit den Bildungswärmen der Oxyde und Salze der Metalle. Es ist beispielsweise in Cal.:

	Bildw.	$\frac{a}{v}$
K, Cl	105.6	9.2
Na, Cl	97.6	10.9
Tl, Cl	48.6	23.8
Cu, Cl	32.9	42.1
Ag, Cl	29.2	41.5
Au, Cl	5.8	45.6

Bemerkenswert ist auch, daß die Verdampfungswärme der meisten Metalle $\frac{a}{v}$ von derselben Größenordnung = 10^{12} Ergs ist, wie die thermodynamisch berechnete Dissoziationswärme des Jods (= $1.2 \cdot 10^{12}$ Ergs).

²⁾ Diese Berichte **40**, 406 [1907].

normaler, d. h. es resultierte die erwartete Oxy- bzw. Alkoxy-leukobase des Malachitgrüns; nur in einigen Fällen, besonders beim Kondensieren von Resorecylaldehyd, β -Naphtholaldehyd und Gentsinaldehyd mit Dimethylanilin wurden abnormale Verhältnisse beobachtet. Dies war der Anlaß zu einem neuen, genaueren Studium der genannten Kondensationen.

Vor allem versuchten wir β -Naphtholaldehyd mit Dimethylanilin zu kondensieren, wobei seinerseits eine Leukobase erhalten wurde, welche oxydiert einen rein violetten Farbstoff lieferte, und deren Analyseergebnisse mit der Zusammensetzung des erwarteten Oxy-naphthyl-tetramethyldiamido-triphenylmethans nicht übereinstimmen.

I. Kondensation von β -Naphthol-aldehyd mit Dimethylanilin.

5 g Aldehyd, 10 g Dimethylanilin und 10 ccm rauchender Salzsäure wurden mit soviel Alkohol versetzt, bis klare Lösung eintrat, und sodann etwa 20 Stunden mit Rückflußkühler zuerst am Wasserbade, später im Ölbad bis auf 120° erhitzt. Die Verarbeitung der Reaktionsmasse geschah auf gewohnte Weise. Es resultierte eine in silberglänzenden, bei 169—170° konstant schmelzenden Blättchen krystallisierende Leukobase, deren Elementaranalyse folgende Zahlen lieferte:

$$C = 80.10\%, H = 8.35\%, N = 11.15\%.$$

Es folgt hieraus, daß sich anstatt der erwarteten Diphenylnaphthylbase $C_{27}H_{21}N_3O$, eine Leukobase $C_{25}H_{21}N_3$ gebildet hat, und zwar ist dieselbe identisch mit der Leukobase des Methylviolett's worauf sowohl der Schmelzpunkt, als auch die Eigenschaften des daraus durch Oxydation erhaltenen Farbstoffes hindeuten.

Es ist uns gelungen, den abnormalen Verlauf der Kondensation des β -Naphtholaldehyds mit Dimethylanilin folgendermaßen aufzuklären: Der β -Naphthol-aldehyd spaltet beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt etwas Ameisensäure ab, diese kondensiert sich mit dem vorhandenen Dimethylanilin zu Tetramethyldiamido-benzhydrol und letzteres liefert mit weiterem Dimethylanilin das Hexamethyltriamido-triphenylmethan (Leukobase des Methylviolett's).

Als Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung mögen folgende Beobachtungen erwähnt werden:

I. Wird der Protocatechu-, Resorecyl-, Pyrogallol- und β -Naphtholaldehyd über seinen Schmelzpunkt im Luftstrome erhitzt, so werden kleine, jedoch faßbare Mengen von Ameisensäure fortgeführt. Die mitgerissenen Dämpfe reduzieren nämlich ammoniakalische Silberlösung und warme Sublimatlösung; dagegen reagieren sie weder mit dem

Schiffschen Reagens, noch mit warmer eisessigsaurer Carbazollösung¹⁾ (in Gegenwart von HCl).

II. Ameisensäure kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink zu Tetramethyldiamido-diphenylmethan. Bei unseren Versuche erhitzen wir 2 g wasserfreier Ameisensäure mit 16 g Dimethylanilin und 8 g geschmolzenem Chlorzink im Ölbad bei 120° mit Rückflußkühler 12 Stunden lang. Das aus der Reaktionsmasse isolierte Kondensationsprodukt schmolz konstant bei 88—89° und stimmte in allen Eigenschaften mit Tetramethyldiamido-diphenylmethan überein.

III. Ebenso erhielten wir Tetramethyldiamido-diphenylmethan, als wir 2 g wasserfreier Ameisensäure mit 16 g Dimethylanilin und 10 g konzentrierter Salzsäure 12 Stunden lang im Ölbad bis auf 120° erhitzen.

IV. Intermediär bildet sich offenbar bei der Kondensation von Ameisensäure mit Dimethylanilin das Tetramethyldiamido-benzhydrol, welches durch die überschüssige Ameisensäure zu Tetramethyldiamido-diphenylmethan reduziert wird. Daß die Ameisensäure in der Tat in dieser Weise reduzierend wirken kann, davon haben wir uns durch längeres Erwärmen vom fertigen Hydrol mit wasserfreier Ameisensäure und etwas Chlorzink im Ölbad auf etwa 120° überzeugt, wobei wir Tetramethyldiamido-diphenylmethan erhielten.

Normal fanden wir diesmal den Verlauf der Kondensation mit Dimethylanilin bei folgenden Aldehyden: Protocatechu-, Resorcy- und Pyrogallolaldehyd. Als Kondensationsmittel wurde rauchende Salzsäure angewandt.

Die aus Protocatechualdehyd erhaltene Leukobase schmolz konstant bei 165°, und analysiert gab sie Zahlen, welche mit der Zusammensetzung eines Dioxy-tetramethyldiamido-triphenylmethans vollkommen übereinstimmen.

$C_{23}H_{26}N_2O_2$. Ber. C 76.14, H 7.28, N 7.75.

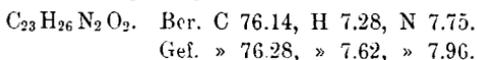
Gef. » 76.24. » 7.43, » 7.66.

Der daraus durch Chloranil-Oxydation erhaltene Farbstoff färbt Seide schön violett an. Die Leukobase ist demnach identisch mit jener, die der erste von uns seinerseits bei der Kondensation von Hydrol mit Pyrocatechin erhielt²⁾.

¹⁾ E. Votoček und V. Veselý, diese Berichte **40**, 410 [1907].

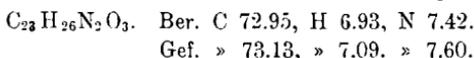
²⁾ Chemické Listy XIX, S. 723. Siehe auch Chem. Zentralbl. **1896**, 544 und Chem.-Ztg. **20**, Ref. 4., wo leider vom Referenten fälschlich das Hydrol mit dem Michlerschen Keton verwechselt worden ist.

Die aus Resorcyaldehyd und Dimethylanilin erhaltene Leukobase schmolz konstant bei 204—205° und ist ebenfalls ein Dioxy-tetramethyldiamino-triphenylmethan.



Mit Chloranil auf gewöhnliche Weise oxydiert, gibt sie eine violette Lösung, welche Seide schmutzigblau anfärbt. Die Leukobase ist daher identisch mit dem Körper, welchen der erste von uns aus Hydrol und Resorcin erhielt und an obengenannter Stelle beschrieb.

Pyrogallolaldehyd und Dimethylanilin lieferten uns eine Leukobase vor konstantem Schmp. 170—172°. Die Zusammensetzung war diejenige eines Trioxy-tetramethyldiamido-triphenylmethans.



Mit Chloranil oxydiert liefert die Leukobase eine schmutzigviolette Lösung, welche Seide schmutzigblau anfärbt.

Mit besonderem Interesse haben wir die

Kondensation von Gentisinaldehyd mit Dimethylanilin eingehend untersucht. Es handelte sich nämlich um die Aufklärung des Verhältnisses zwischen der Leukobase aus Gentisinaldehyd und Dimethylanilin einerseits und Hydrol-Hydrochinon andererseits. Diese Basen wurden schon in der Arbeit des ersten von uns mit Jelínek als nicht identisch erkannt, obwohl man gerade das Gegenteil erwarten würde. Nimmt man nämlich wie gewöhnlich an, daß bei der Kondensation aromatischer Aldehyde mit Dimethylanilin die Amidgruppen in *p*-Stellung eintreten, so muß man erwarten, daß beide erwähnten Leukobasen identisch sein und die nebenstehende Struktur besitzen werden.

Dies ist aber, wie wir uns wiederholt überzeugen konnten, bestimmt nicht der Fall; sowohl die Leukobasen, als auch die zugehörigen Farbstoffe sind ganz verschieden, und dadurch wird die Beobachtung von Votoček und Jelínek vollkommen bestätigt.

Wir erhitzen 3 g Gentisinaldehyd, 6 g Dimethylanilin mit 6 cem rauchender Salzsäure und etwas Alkohol im Ölbad 12 Stunden lang auf 120°. Aus der Reaktionsflüssigkeit isolierten wir auf gewöhnliche Weise die Leukobase. Aus siedendem Benzol krystallisiert, enthielt sie Krystallbenzol und schmolz konstant bei 130°. Etwa bei 130°

erstarre sie neuerdings und schmolz dann erst bei 165°. Aus Alkohol krystallisiert, zeigt die Leukobase gleich den Schmp. 165°.

Die Analyse des aus Alkohol krystallisierten Präparates stimmt vollkommen mit der Zusammensetzung eines Dioxy-tetramethyldiamido-triphenylmethans überein:

$C_{23}H_{26}O_2N_2$. Ber. C 76.14, H 7.28, N 7.75.

Gef. » 76.19, » 7.32, » 7.86.

Mit Chloranil oxydiert liefert die Leukobase einen blauen Farbstoff, welcher Seide blaugrün anfärbt. Die Konstitution der Gentisin-aldehyd-dimethylanilin-Leukobase und der Hydrol-hydrochinon-Leukobase wollen wir später diskutieren (s. unten).

In der Arbeit des ersten von uns mit Jelínek ist gezeigt worden, daß die Leukobase aus Hydrol und Anisol einerseits und aus Anisaldehyd und Dimethylanilin andererseits nicht identisch sind, obwohl der Elementaranalyse nach beide Methoxymalachitgrün-Leukobasen darstellen. Um zu bestimmen ob die Verschiedenheit durch die ungleiche Stellung der Methoxygruppen zum Methankohlenstoff verursacht ist, haben wir die Methoxyderivate der Malachitgrün-Leukobase eingehend studiert.

Methoxyderivate des Malachitgrüns.

1. Kondensation von *o*-Methoxy-benzaldehyd mit Dimethylanilin.

5 g Aldehyd, 10 g Dimethylanilin, etwas Alkohol und 10 ccn rauchender Salzsäure wurden 16 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde auf gewöhnliche Weise verarbeitet und lieferte schließlich die erwartete Methoxyleukobase. Durch (9-mal) wiederholte Krystallisation aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt endlich bis 155° und blieb konstant. Die Verbrennung zeigt, daß hier eine Methoxy-malachitgrün-Leukobase vorliegt.

$C_{21}H_{20}N_2O$. Ber. C 79.92, H 7.75, N 7.78.

Gef. » 79.99, » 7.90, » 8.00.

Der Schmelzpunkt des Körpers ist derselbe wie bei der von Votoček und Jelínek aus Hydrol und Anisol dargestellten Leukobase; trotzdem sind aber die beiden Körper bestimmt verschieden, denn ein Gemenge beider schmolz schon bei 118°; ferner ist der durch Oxydation der Aldehyd-Leukobase erhaltene Farbstoff gegen Alkalien beständig, während jener aus Anisol vom Grünen ins Violett umschlägt.

Dieselbe Methoxyleukobase des Malachitgrüns erhielten wir, als wir das Kondensationsprodukt von *o*-Methoxybenzaldehyd und Dimethylanilin mittels Dimethylsulfat (in Gegenwart von Ätzkali und etwas Methylalkohol) im zugeschmolzenen Rohre methylierten.

II. Die Kondensation von *m*-Methoxy-benzaldehyd mit Dimethylanilin

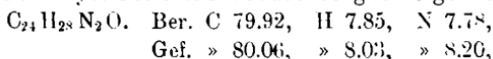
haben wir nach Angabe von Nölting und Gerlinger¹⁾ wiederholt und können deren Ergebnisse vollkommen bestätigen. Auch die so erhaltene Leukobase ist von jener aus Hydrol und Anisol verschieden.

III. Kondensation von *p*-Methoxy-benzaldehyd mit Dimethylanilin.

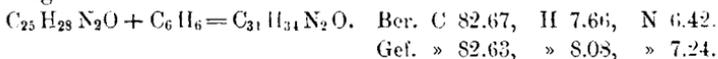
Dieselbe wurde auf ähnliche Weise bewerkstelligt wie jene aus *o*-Methoxybenzaldehyd. Wir erhielten dabei eine Leukobase $C_{24}H_{28}N_2O$ von konstantem Schmelzpunkt 106° , welche mit Chloranil oxydiert einen schön grünen, gegen Alkalien beständigen Farbstoff lieferte. Es ist dies die Leukobase, welche der erste von uns schon mit Jelínek²⁾ seinerseits beschrieb, und welche auch von Nölting und Gerlinger nochmals dargestellt wurde; sie ist bestimmt verschieden von der Leukobase aus Hydrol und Anisol.

IV. Methylierung der Hydrol-Phenol-Leukobase.

Es wurden 1.5 g Leukobase, 0.5 g Methylsulfat und 0.5 g Ätzkali in Methylalkohol gelöst, im zugeschmolzenen Rohr etwa 4 Stunden auf 100° erhitzt und nachher auf gewöhnliche Weise verarbeitet. Die erhaltene Leukobase ist in allen Punkten identisch mit der Leukobase aus Hydrol und Anisol. Sie krystallisiert aus Alkohol, schmilzt konstant bei 155° . Aus Benzol krystallisiert, zeigt sie einen doppelten Schmelzpunkt, nämlich bei $120\text{--}125^\circ$ zum ersten Male (unter Abgabe von Krystallbenzol) und bei 155° zum zweiten Male. Die Verbrennung des aus Alkohol krystallisierten Produktes gab folgende Zahlen:



während jenes mit Krystallbenzol entsprechend andere Zusammensetzung aufweist:



Die Oxydation mit Chloranil lieferte denselben blaugrünen, durch Alkalien in Violett umschlagenden Farbstoff, wie die Leukobase aus Hydrol und Anisol. Dieselbe Leukobase vom Schmp. 155° erhielten wir durch Methylierung (mit Dimethylsulfat) der Leukobase aus *p*-Oxybenzaldehyd und Dimethylanilin.

Faßt man das bisher Gesagte zusammen, so zeigt es sich, daß wir anstatt der drei theoretisch möglichen Methoxy-leukobasen des

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2031 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 407 [1907].

Malachitgrün im ganzen vier Körper der entsprechenden Zusammensetzung $C_{24}H_{28}N_2O$ erhalten haben, nämlich:

das Derivat aus *o*-Methoxybenzaldehyd und Dimethylanilin,
 » » » *m*- » » »
 » » » *p*- » » » und
 » » » Hydrol und Anisol.

Ehe wir zur Erklärung dieser scheinbaren Anomalie schreiten, wollen wir noch bemerken, daß sich dieselbe auch in der Reihe der Äthoxy-malachitgrün-Leukobase wiederholt.

Äthoxyderivate des Malachitgrün.

I. Kondensation von *o*-Äthoxy-benzaldehyd mit Dimethylanilin.

Es wurden 5 g Aldehyd, 9 g Dimethylanilin, etwas Alkohol und 10 ccm rauchender Salzsäure 12 Stunden lang auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt lieferte, auf gewöhnliche Weise verarbeitet, das erwartete Äthoxy-tetramethyldiamido-triphenylmethan. Dasselbe schmilzt konstant bei 119°, löst sich leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, weniger in Benzol, sehr wenig in Ligroin.

$C_{25}H_{30}N_2O$. Ber. C 80.13, H 8.09, N 7.50.
 Gef. » 80.23, » 8.20, » 7.61.

Mit Chloranil oder mit Bleidioxyd oxydiert liefert die Leukobase einen grünen, gegen Alkalien beständigen Farbstoff.

II. Kondensation von *m*-Äthoxy-benzaldehyd und Dimethylanilin.

Dieselbe wurde wie schon bewerkstelligt und dabei das erwartete *m*-Äthoxy-tetramethyldiamido-triphenylmethan erhalten. Es schmolz konstant bei 120° (aus Alkohol krystallisiert).

$C_{25}H_{30}N_2O$. Ber. C 80.13, H 8.09, N 7.50.
 Gef. » 80.13, » 8.24, » 7.66.

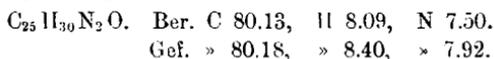
III. Kondensation von *p*-Äthoxy-benzaldehyd mit Dimethylanilin.

Bei gleicher Arbeitsweise mit Salzsäure erhielten wir das bei 125° schmelzende und seinerzeit schon von Votoček und Jelínek unter Anwendung von Chlorzink dargestellte *p*-Äthoxy-tetramethyldiamido-triphenylmethan. Es liefert, mit Chloranil oxydiert, einen grünen alkaliechten Farbstoff.

Der Körper ist durchaus verschieden von jenen, welchen der erste von uns mit Jelínek bei der Kondensation von Hydrol und Phenetol

erhielt und der bei 165° schmilzt und bei der Oxydation einen grünen, durch Alkalien in Rot umschlagenden Farbstoff liefert.

Es sei noch bemerkt, daß wir zu derselben Leukobase (Schmelzpunkt 165°) auch durch Äthylirung des aus Hydrol und Phenol dargestellten *p*-Oxy-tetramethyldiamido-triphenylmethans gelangt sind. Zur Äthylirung wurden Äthylsulfat und Ätzkali angewandt.



Der daraus durch Oxydation erhaltene blaugrüne Farbstoff verhält sich Alkalien gegenüber genau so wie das Hydrol-Phenetolderivat.

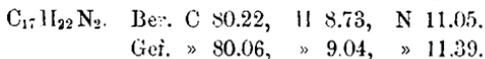
Im ganzen haben wir also wieder vier anstatt drei »Äthoxyderivate« der Malachitgrün-Leukobase erhalten.

Die abnormal hohe Zahl der Methoxy- und Äthoxyderivate der Malachitgrün-Leukobase konnte eventuell auch durch die Stellung der Dimethylaminogruppen verursacht sein, denn bei der Kondensation der Aldehyde mit Dimethylanilin nimmt man zwar an, daß die Aminogruppen in *p*-Stellung gelangen, jedoch fehlen wenigstens bei Oxy- und Alkoxyderivaten die Beweise dafür. Um diese Verhältnisse klarzustellen, spalteten wir unsere Oxy- und Alkoxy-malachitgrüne mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre.

Spaltung der Oxy- und Alkoxy-malachitgrüne.

3 g Farbstoff aus Anisaldehyd-Dimethylanilin-Leukobase wurden in 25 ccm rauchender Salzsäure gelöst und im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, wobei ein starker Strom von Methylchlorid entwich. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert und im Destillate Phenol als Tribromphenol nachgewiesen. Der pechartige Rückstand lieferte bei der Krystallisation das bei 172° schmelzende Michlersche Keton.

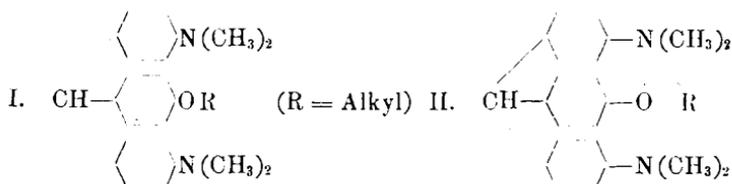
Das Präparat ging übrigens mit Zinkstaub und Essigsäure in Tetramethyldiamido-diphenylmethan (Schmp. 91°) über.



Genau so verhielten sich bei der Spaltung mit Salzsäure auch der aus *o*-Oxybenzaldehyd + Dimethylanilin, ferner aus *m*-Oxybenzaldehyd + Dimethylanilin durch Kondensation und nachherige Oxydation erhaltene Farbstoff.

Es folgt daraus, daß bei der Kondensation von Oxybenzaldehyden und Alkoxybenzaldehyden mit Dimethylanilin in Gegenwart von Salzsäure oder Chlorzink beide Aminogruppen in *p*-Stellen eintreten.

Für die Aufklärung der oben erwähnten Anomalien bleibt es als einzige wahrscheinliche Eventualität nur übrig, anzunehmen, daß die Sauerstofffunktion in den Alkoxyderivaten des Malachitgrüns verschieden sein kann. Wir nehmen an, daß der Leukobase einer Reihe normale Alkoxykonstitution zukommt, also z. B. I.,



während die Leukobase der andern Reihe eine an Betaine erinnernde Struktur, z. B. II., aufweist.

Den Leukobasen aus Alkoxybenzaldehyden schreiben wir die normale Konstitution (Formel I) zu, den Leukobasen aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und Phenoläthern (Anisol, Phenetol etc.) die betainähnliche Struktur (Formel II), und zwar aus folgendem Grunde:

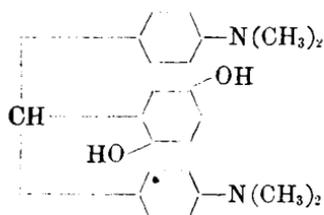
Ebenso wie sich Dimethyl-glykokollmethylester, β -Dimethylamino-propionsäuredimethylester und Dimethylamiro-buttersäuremethylester durch Erhitzen in das entsprechende Betain umwandeln läßt, so gehen beim Erhitzen mit Salzsäure (unter Druck) unsere Alkoxybenzaldehyd-Leukobasen in Hydrol-Phenoläther-Leukobasen über. Es mögen hier zwei Beispiele dieser Umlagerung beschrieben werden:

1. 1 g Leukobase aus Anisaldehyd und Dimethylanilin (*p*-Methoxy-tetramethyldiamido-triphenylmethan) wurde in 10 ccm rauchender Salzsäure gelöst und im zugeschmolzenen Rohre etwa 1 Stunde auf 120° erhitzt. Aus der Flüssigkeit wurde durch Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin eine Leukobase vom Schmelzpunkt 155° erhalten, welche in allen Punkten identisch ist mit jener aus Hydrol und Anisol. Die Hydrol-Anisol-Leukobase versuchten wir durch Erwärmen mit 3-prozentiger Natronlauge unter Druck zurück in die normale Leukobase umzulagern. Die Rückumlagerung fand jedoch nicht statt.

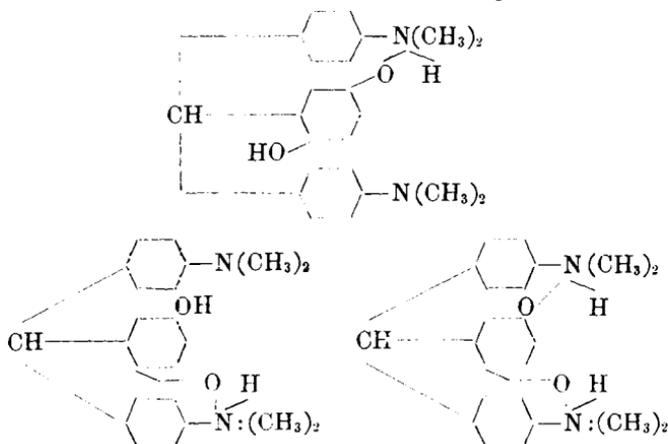
2. Analog ging auch die Leukobase aus *p*-Äthoxybenzaldehyd und Dimethylanilin durch Umlagerung (mit Salzsäure) in eine bei 165° schmelzende Leukobase über, welche mit der aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und Phenetol identisch ist.

Somit wäre die überzählige Isomerie der Alkoxymalachitgrün-Leukobasen auf einfache Weise erklärt. Ganz analog lassen wir auch die beiden *p*-Dioxy-tetramethyldiamido-triphenylmethane auf. Hier ist es

die Leukobase aus Hydrol und Hydrochinon, welche die normale Konstitution:



aufweist, denn sie lagert sich durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in die Leukobase aus Gentsinaldehyd und Dimethylanilin um; der letzteren muß man daher eine der betainartigen Strukturformeln:



zuschreiben.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Chemisches Laboratorium der K. K. Böhmisches Technischen Hochschule zu Prag.

248. Otto Dimroth: Zur Kenntnis der Carminsäure.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingeg. am 20. April 1909; mitget. in d. Sitzung von Hrn. H. Voswinckel.)

Man kennt eine Reihe von Insekten aus der Familie der Schildläuse, die als Farbmateriale Verwendung gefunden haben¹⁾. So dürftig auch unsere Kenntnisse über die chemische Natur der meisten dieser Farbstoffe sind, so ist es doch recht wahrscheinlich, daß man es mit einer Gruppe von sehr ähnlichen, in ihrem tinktoriellen Ver-

¹⁾ Eine Zusammenstellung findet sich in Muspratt, technische Chemie.