

603. E. Noelting und K. Dziewoński:
Zur Kenntniss der Rhodamine.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. October 1905.)

Ueber die Rhodamine existirt eine sehr umfangreiche Patentlitteratur, welche in den Bänden II—VII von Friedländer zusammengestellt ist.

Die wissenschaftliche Bearbeitung dieser Farbstoffklasse ist dagegen eine noch wenig eingehende, wenigstens sind uns nur drei Arbeiten: Bernthsen (Chemiker-Zeitung 1892, S. 1956), Richard Meyer (diese Berichte 32, 2112 [1899]) und Piutti (diese Ber. 31, 1327 [1898]) bekannt.

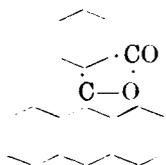
Die erstere befasst sich hauptsächlich mit der Erforschung der Constitution der durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf die Rhodamine erhaltenen sogenannten Anisoline und charakterisirt dieselben als Rhodaminester; die zweite beschreibt das einfachste Rhodamin und einige seiner Abkömmlinge, die dritte endlich das *symm.* Diphenylrhodamin.

Wir haben unsererseits eine neue Untersuchung dieser ganzen Körperklasse unternommen, deren erste Resultate wir heute mittheilen wollen.

Die Arbeit wurde im Jahre 1902 in Gemeinschaft mit Dr. A. Wack begonnen, alsdann unterbrochen und in diesem Jahre mit Dr. Dziewoński wieder aufgenommen. Die mit W. bezeichneten Analysen sind von Hrn. Wack, alle anderen von Hrn. Dziewoński ausgeführt worden.

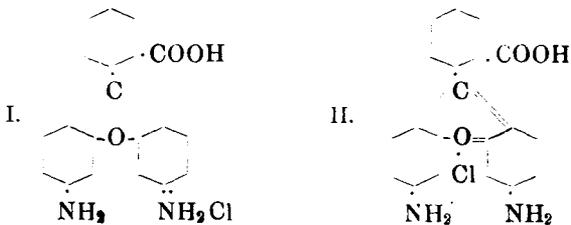
Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, die uns durch Ueberlassung von Material unterstützt hat, möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Die Rhodamine sind als Diaminoderivate des von Rich. Meyer eingehend studirten Fluorans (s. nebenstehende Formel) aufzufassen, und den farblosen, weiter unten beschriebenen Basen kommt wohl zweifellos, wie dem Fluoran selbst und dem Dichlorfluoran (Fluoresceinchlorid), die lactoide Structur zu.

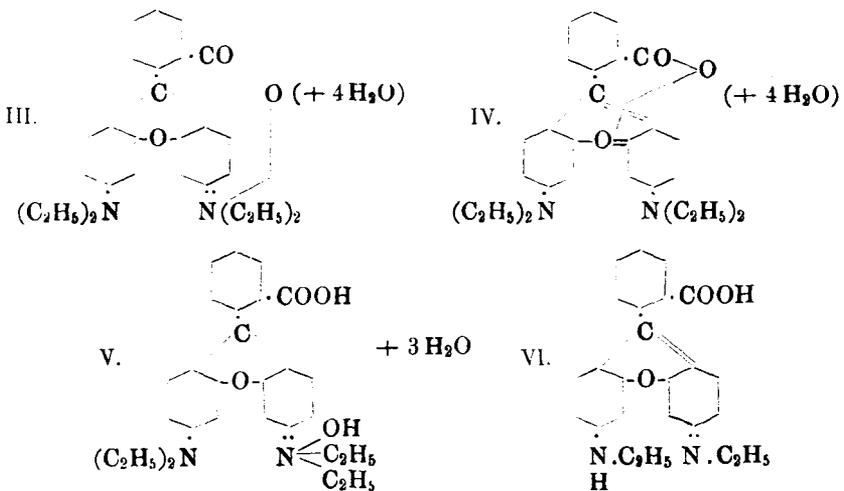


Was die Rhodaminsalze anbetrifft, so liegen zwei Structurmöglichkeiten vor. Man kann sie betrachten als Analoge der Triphenylmethanfarbstoffe (wobei wir im Folgenden die chinoidé Formel zu Grunde legen, die ja mit Leichtigkeit in die Rosenstiehl'sche oder

neue Baeyer'sche umgeschrieben werden kann) oder als Oxoniumsalze, entsprechend den Formeln I oder II:



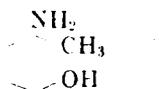
Die gefärbten Rhodaminbasen könnten innere Salze, eine Art Betaïne sein, oder vielleicht auch Ammoniumhydroxyde bei den tetra-substituirten, bezw. freie Chinonimide bei denjenigen, die eine secundäre oder primäre Aminogruppe enthalten, was durch folgende Formeln ausgedrückt würde:



Wir glauben nicht, dass das bis jetzt vorliegende experimentelle Material berechtigt, sich definitiv für die eine oder andere Auffassung zu entscheiden, da es mit beiden in Uebereinstimmung zu bringen ist, und ziehen deshalb vor, zunächst weitere theoretische Erörterungen zu unterlassen.

Es wird ganz allgemein stillschweigend angenommen, dass in dem Fluoresceïn und den Rhodaminen die OH- bzw. NH₂-Gruppe sich in Parastellung zum Fundamentalkohlenstoff befinden. Ein positiver Beweis hierfür liegt aber nicht vor, worauf vor längerer Zeit von Graebe (diese Berichte 28, 28 [1895] hingewiesen wurde.

Dieser Beweis ist nun durch folgenden, von Noelting und Battagay vor etwa drei Jahren ausgeführten, aber bisher nicht veröffentlichten Versuch erbracht worden. Condensirt man das *o'*-Amido-*o*-kresol



mit Phtalsäureanhydrid unter den Bedingungen, unter denen man mit *m*-Amidophenol das einfachste Rhodamin erhält, so bildet sich ein diesem in jeder Beziehung analoger Farbstoff, der natürlich auch eine analoge Constitution besitzen muss. In diesem Falle ist nun aber die Orthostellung der Amidogruppen zum Fundamentalkohlenstoff ausgeschlossen.

Das schön krystallisirende, ziemlich schwer lösliche Sulfat wurde analysirt.

0.1823 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 746 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. N 6.14. Gef. N 6.40.

Die Färbungen sind denen des typischen Rhodamins ausserordentlich ähnlich. Dass das benachbarte Orcin ein Fluorescein lieferte, war übrigens auch schon bekannt.

Tetramethyl-rhodamin.

Die Darstellung wurde entsprechend dem D. R.-P. 44002 ausgeführt.

Das Chlorhydrat bildet grüne, metallisch-glänzende Nadelchen, die beim Aufbewahren im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure drei Moleküle Wasser verlieren. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit carminrother Farbe und orangegelber Fluorescenz.

0.9264 g Sbst. verloren im Vacuum-Exsiccator 0.1016 g H_2O . — 0.2998 g Sbst.: 0.0896 g AgCl.

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 11.30, Cl 7.44.

Gef. \rightarrow 10.98, \rightarrow 7.39.

Tetramethyl-rhodaminbase, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Die durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge des oben beschriebenen Chlorhydrates ausgeschiedene Base ist in Wasser und in überschüssigem Alkali fast unlöslich. Sie löst sich leicht dagegen in verdünntem Alkohol (von 30—40 pCt.), wobei sie aus der heissen Lösung in schön metallisch-glänzenden, grünen Blättchen krystallisirt.

Die so erhaltene grüne Base enthält Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 120—130° verliert.

Die grüne Base löst sich farblos in siedendem Aether, Benzol, Toluol und Xylol. Aus den Xylollösungen krystallisirt die Base in flachen, farblosen Nadeln, die ein Molekül Krystallxylol enthalten.

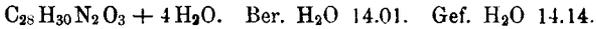
der Verdünnung der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser leicht in Lösung geht.

Um die grüne Base zu erhalten, werden 10 g Chlorhydrat mit 400 g verdünnter (1—2-procentiger) Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt die Base in Form von prächtig glänzenden, grünen Blättchen. Sie kann völlig rein erhalten werden, wenn man sie aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Löslich in Wasser. Alkohol mit rother Farbe und grüner Fluorescenz. Farblos löslich in Aether, Benzol, Xylol u. s. w.

Die grüne Base verliert das Krystallwasser beim Aufbewahren im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure, indem sie farblos wird. Erhitzt auf 70—80°, wird sie farblos, bei 95° zerfliesst sie, wird sodann wieder fest, um bei 165° zu einer klaren, rothen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen.

Wasserbestimmung: 1.1283 g Sbst. verloren (im Vacuumexsiccator über H_2SO_4): 0.1596 g H_2O .

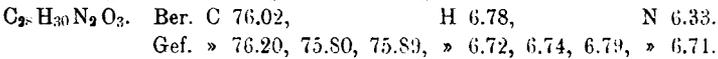


Farblose Base. Wird erhalten beim Trocknen der wasserhaltigen, grünen Base, oder durch Lösen derselben in absolutem, siedendem Alkohol, wobei sie sich aus der erkalteten Lösung in grossen, fast farblosen Prismen ausscheidet. Die wasserfreie Base schmilzt bei 165°. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol mit rother Farbe, farblos in Xylol. Durch Erhitzen mit absolutem Alkohol (auf 150°) wird sie nicht verestert.

Sie krystallisirt aus heisser Xylollösung in Form von schönen, farblosen Prismen, die ein Molekül Krystallxylol enthalten. bei 75° weich werden und bei 92° zusammenfliessen.

Durch Erhitzen dieses xylolhaltigen Productes auf 140—150° erhält man die oben erwähnte, bei 165° schmelzende Base.

I. 0.1796 g Sbst. (durch Trocknen erhaltene Base): 0.5018 g CO_2 , 0.1086 g H_2O . — II. Aus absolutem Alkohol: 0.1730 g Sbst.: 0.4808 g CO_2 , 0.1050 g H_2O . — III. 0.1401 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 750 mm). — IV. Xylolfreie Base: 0.0994 g Sbst.: 0.2766 g CO_2 , 0.0608 g H_2O (Wack).



Analyse der xylolhaltigen Base:

I. 0.2306 g Sbst.: 0.6720 g CO_2 , 0.1574 g H_2O (Wack). — II. 0.3220 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 737 mm) (Wack).



Die Bestimmung des Molekulargewichts der farblosen Tetraäthylrhodaminbase wurde mittels der ebullioskopischen Methode unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel ausgeführt:

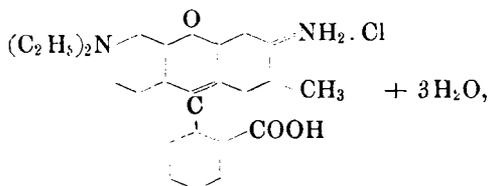
g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Chloroform	Erhöhung	Gefundene Molekulargröße
26.92	0.5750	2.13	0.18°	434
32.35	0.6652	2.05	0.175°	430

Ber. 442.

Diäthyl-homorhodamin.

Darstellung nach der P.-A. der Baseler Chem. Fab. (Bindschedler) 17374 durch Condensation von Diäthyl-*m*-amidoxybenzoylbenzoesäure, $C_6H_3 < \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ OH \end{matrix}$, mit *m*-Amido-*p*-kresol in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure¹⁾.

Diäthyl-homorhodaminchlorhydrat,



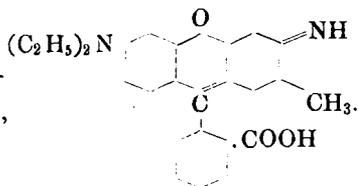
krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in grünen, metallisch glänzenden Prismen. Es löst sich leicht in Alkohol mit gelber Fluorescenz und enthält drei Moleküle Krystallwasser, welches es beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure verliert.

Analyse: 1. Verlust beim Trocknen: 0.5788 g Sbst. verloren 0.0662 g H₂O. — 2. Chlorbestimmung: 0.2782 g Sbst.: 0.0824 g AgCl. — 0.2670 g Sbst.: 0.0784 g AgCl.

$C_{25}H_{25}N_2O_3Cl + 3H_2O$. Ber. H₂O 11.01, Cl 7.23.

Gef. » 11.43, » 7.32, 7.26.

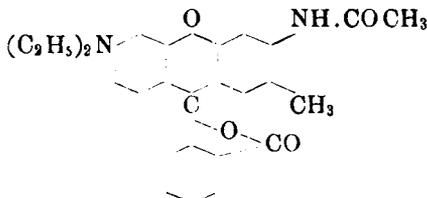
Diäthyl-homorhodaminbase,



Die Farbbase wird aus dem Chlorhydrat erhalten, indem man dasselbe mit concentrirtem Ammoniak behandelt und den Niederschlag aus verdünntem Alkohol oder Xylol krystallisirt. Im ersten Falle

¹⁾ Friedländer, IV, S. 263.

Monoacetyl-diäthylhomorhodamin,



1 Theil des Diäthylhomorhodaminchlorhydrates wird mit 3—5 Theilen Acetanhydrid und 1—2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das erhaltene Product wird in Wasser gegossen, mit Natriumbicarbonat neutralisirt und der in hellrothen Flocken ausgeschiedene Niederschlag filtrirt und getrocknet. Er wird durch Krystallisiren aus Xylol oder Benzol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Auf diese Weise erhält man das Acetylproduct in Form von weissen, kleinen Nadelchen, die aus der heissen Benzol- oder Xylol-Lösung in voluminöser Masse krystallisiren und bei 257—260° schmelzen.

Das Acetyldiäthylhomorhodamin löst sich leicht in Salzsäure in der Kälte und giebt ein hellroth gefärbtes Salz, welches tannirte Baumwolle schön gelbstichig roth färbt.

Die Ausgiebigkeit ist derjenigen der nicht acetylrten Verbindung gleich, die Lichtechtheit jedoch geringer.

0.1635 g Sbst.: 0.4386 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.1446 g Sbst.: 8 ccm N (15°, 748 mm).

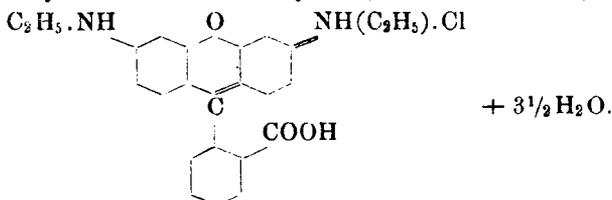
C₂₇H₂₆N₂O₄. Ber. C 73.30, H 5.88, N 6.33.

Gef. » 73.16, » 5.82, » 6.38.

Symm. Diäthyl-rhodamin.

Darstellung nach dem D. R.-P. 48731.

Diäthylrhodamin-chlorhydrat, C₂₄H₂₃N₂O₃ + 3½ H₂O.



Bräunlich-rothe, metallisch-glänzende Nadeln. Löst sich in heissem Wasser, wobei es theilweise dissociirt wird; leicht löslich in Alkohol (mit rother Farbe). Es wird völlig rein erhalten durch Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser.

Das Chlorhydrat enthält Krystallwasser, welches es beim Trocknen im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure verliert.

I. Verlust beim Trocknen: 0.7116 g Sbst.: 0.0892 g H₂O.

II. Chlorbestimmung: 1. 0.2059 g Sbst.: 0.0626 g AgCl. — 2. 0.2165 g Sbst.: 0.066 g AgCl.

$C_{24}H_{23}O_3N_2Cl + 3\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H₂O 12.97, Cl 7.31.

Gef. » 12.82, » 7.52, 7.54.

Die Farbbase erhält man aus dem Chlorhydrat durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge bezw. Ammoniak und Krystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol.

Sie enthält ein Molekül Wasser, welches sie durch Trocknen bei 170—180° verliert. Bläulich-rothe, glänzende, rhombische Blättchen, die beim Trocknen in eine olivengrüne, amorphe Masse übergehen. Diäthylrhodamin löst sich schwer in Benzol, leichter in siedendem Xylol. Aus der schwach roth gefärbten Lösung in Letzterem scheidet sich die Base in Form einer dunkelroth gefärbten, voluminösen, krystallinischen Masse aus. (Der so erhaltene Körper enthält kein Krystallxylol, aber merkwürdiger Weise $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, welches er beim Erhitzen auf 150—160° verliert.)

Analyse: I. Wasserhaltige Base:

1. Wassergehalt: 0.6336 g Sbst. verloren bei 170—180° 0.0297 g H₂O.

2. 0.1534 g Sbst.: 0.3978 g CO₂, 0.0802 g H₂O.

$C_{24}H_{22}N_2O_3 + H_2O$. Ber. H₂O 4.45, C 71.28, H 5.94.

Gef. » 4.48, » 70.72, » 5.80.

Analyse der wasserfreien Base: 0.1524 g Sbst.: 0.4144 g CO₂, 0.079 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 8.7 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{24}H_{22}O_3N_2$. Ber. C 74.61, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 74.26, » 5.76, » 7.16.

Analyse der aus Xylol krystallisirten Base:

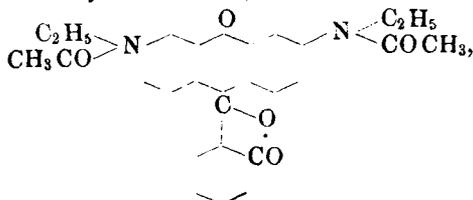
1. Verlust beim Trocknen (160°): 0.7396 g Sbst.: 0.0158 g H₂O. —

2. 0.1604 g Sbst.: 0.4308 g CO₂, 0.086 g H₂O. — 0.1748 g Sbst.: 11.0 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{24}H_{22}N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H₂O 2.33, C 72.91, H 5.82, N 7.08.

Gef. » 2.18, » 73.25, » 5.96, » 6.94.

Diacetyl-diäthylrhodamin,



wird erhalten, indem 1 Theil der Base mit 3—4 Theilen Acetanhydrid und 1—2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht wird.

Das Product der Reaction wird in Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisirt, wobei es sich in Form von gelblichen Flocken ausscheidet. Man sammelt es auf dem Filter, trocknet und löst es in Xylol unter Zusatz von Thierkohle. Zur filtrirten, heissen Lösung setzt man Ligroin, wobei sich langsam ein weisser, krystallinischer Niederschlag ausscheidet.

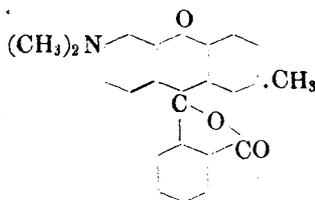
Das Diacetyldiäthylrhodamin krystallisirt aus Xylol-Ligroin in farblosen, kleinen Prismen, die bei 205° schmelzen. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Es löst sich in verdünnter, alkoholischer Salzsäure und färbt tannirte Baumwolle nur äusserst schwach, was zweifellos auf einer minimalen Verseifung während des Färbeprocesses beruht.

0.1699 g Sbst.: 0.4475 g CO₂, 0.088 g H₂O. — 0.1736 g Sbst.: 0.4540 g CO₂, 0.0857 g H₂O. — 0.2194 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 733 mm).

C₂₃H₂₆N₂O₅. Ber. C 71.49, H 5.53, K 5.93.
Gef. » 71.83, 71.33, » 5.75, 5.49, » 5.80.

Aporhodamine.

Als Aporhodamine wollen wir, nach Analogie der Aposafraanine, die Monaminoderivate des Fluorans bezeichnen. Sie können durch Condensation der Dialkylamidooxybenzoylbenzoesäuren mit *p*-Kresol und seinen Homologen erhalten werden (D. R.-P. 115911). Nach dem Patente der Höchster Farbwerke (D. R.-P. 139727) erhält man Monochlor-aporhodamine durch Ersatz eines Chloratoms im Dichlorfluoran durch eine alkylierte oder alphylierte Amidogruppe.



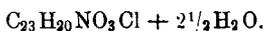
Das Aporhodamin

haben wir aus der Dimethyl-*m*-amidooxybenzoylbenzoesäure und *p*-Kresol durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade dargestellt.

Das Aporhodamin-chlorhydrat, C₂₃H₂₀NO₃Cl + 2 1/2 H₂O, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in bräunlichrothen Nadeln. Durch Kochen mit Wasser wird es dissociirt unter Bildung der freien, farblosen Base.

Durch Trocknen im Vacuum (über concentrirter Schwefelsäure) verliert das Chlorhydrat 2 1/2 Mol. Krystallwasser.

1. Wassergehalt: 1.3482 g Sbst. verloren beim Trocknen 0.1420 g H₂O. —
 2. 0.1794 g Sbst.: 0.4153 g CO₂, 0.0908 g H₂O. — 3. 0.2922 g Sbst.: 0.098 g
 AgCl (Wack). — 0.2951 g Sbst.: 0.0936 g AgCl. — 0.3374 g Sbst.: 0.1119 g
 AgCl. — 4. 0.2842 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 750 mm) (Wack).



Ber. H₂O 10.24, C 62.93, H 5.70, N 3.20, Cl 8.09.

Gef. » 10.54, » 63.13, » 5.62, » 3.30, » 8.29, 7.85, 8.20.

Aporhodaminbase

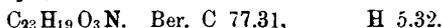
wird erhalten, indem man das oben beschriebene Chlorhydrat mit Alkalien behandelt oder es mit überschüssigem Wasser längere Zeit kocht. Sie ist farblos, löst sich in Aether, Alkohol, Benzol etc. ungefärbt und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in Form von glänzenden, grossen, flachen, farblosen Nadeln. Schmp. 197°.

Aus heisser Xylollösung gewinnt man kleine, farblose Prismen, die Krystallxylol enthalten. Durch Erhitzen des xylolhaltigen Productes auf 180—185° erhält man den schon erwähnten, bei 197° schmelzenden Körper.

Versuche, eine gefärbte Aporhodaminbase zu erhalten, sind erfolglos geblieben:

Analyse der Base (Schmp. 197°).

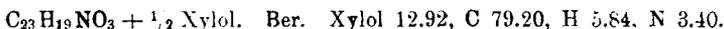
0.1637 g Sbst.: 0.4660 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.1625 g Sbst.: 0.4618 g CO₂, 0.0766 g H₂O.



Gef. » 77.63, 77.50, » 5.37, 5.24.

Analyse der xylolhaltigen Base:

1. 1.7448 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 130—140° 0.2278 g Xylol. —
 2. 0.1720 g Sbst.: 0.4958 g CO₂, 0.0904 g H₂O (Wack). — 0.1686 g Sbst.:
 5.6 ccm N (24°, 748 mm) (Wack).



Gef. » 13.05, » 78.61, » 5.84, » 3.60.

Das Molekulargewicht der Aporhodaminbase wurde mittels der ebullioskopischen Methode unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel bestimmt.

Lösungs- mittel	Substanz	Substanz auf 100 g Lösungs- mittel	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew. für C ₂₃ H ₁₉ O ₃ N
g	g	g			
39.00	0.3850	0.986	0.10°	361	357
39.00	1.0565	2.70	0.275°	360	

Die Nuancen der hier beschriebenen Verbindungen variieren vom stark blaustichigen zum stark gelbstichigen Roth. Am blauen ist

die Tetraäthylverbindung, dann kommen die Tetramethyl- und die Diäthylhomo-Verbindung, hierauf das *symm.* Diäthylrhodamin, dann das Acetylderivat des Homorhodamins und endlich das Aporphodamin, welches ausserordentlich gelbstichig ist. Auf tannirter Baumwolle erhält man mit 1 pCt. rothe Färbungen bei sämtlichen Verbindungen, auf Seide dagegen zieht das Aporphodamin sehr schlecht. Technisch wichtig ist nur die Tetraäthylverbindung (Rhodamin B); die Methylverbindung, die schwerer löslich ist, wird kaum verwendet. Das Diäthylhomo-rhodamin und das *symm.* Diäthylrhodamin, an und für sich als zu schwach basisch unbrauchbar, sind in Form ihrer Ester (Irisamin, Rhodamin 6 G) von grosser Bedeutung.

Auf die Ester der Rhodamine werden wir in einer späteren Ab-handlung näher eingehen.

Mülhausen i/Els., Chemieschule.

604. Rudolf Fabinyi und Tibor Szeki: Ueber die Conden-sation von Pyrogallol mit Aceton und Methyl-äthyl-keton.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. F. J. Universität zu Kolozsvár.]

(Eingegangen am 11. October 1905.)

In unserer letzten Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass bei der Conden-sation des Brenzcatechins mit Aceton sich eine Verbindung bildet, deren empirische Zusammensetzung dnrch die Formel $C_{21}H_{24}O_4$ aus-gedrückt wird. Der glatte Verlauf der Condensation veranlasste uns, auch andere mehrwerthige Phenole dieser Reaction zu unterwerfen. Es ist uns thatsächlich gelungen, — ebenso leicht wie aus Brenzcate-chin — unter den gleichen Umständen auch aus Pyrogallol und Aceton ein analoges Condensationsproduct darzustellen.

Zu seiner Gewinnung löst man 20 g Pyrogallol in einem Gemisch von 10 g Aceton und 60 g Eisessig und erwärmt das Ganze nach Zu-gabe von 45 g rauchender Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) in geschlos-senem Rohr während $\frac{3}{4}$ Stunden auf 145° . Das dunkel röthlich-gelbe Reactions-gemisch scheidet beim Erkalten Kryställchen ab, die, mit Eis-essig gewaschen und mit Wasser ausgekocht, 17 g wiegen. Die rohen Krystalle sind röthlich oder röthlich-gelb gefärbt und lösen sich — mit Ausnahme eines geringen unlöslichen Rückstandes — in heissem Eisessig und Alkohol leicht auf. Aus den Lösungen krystallisirt das Product immer auffallend bräunlich. Diese Braunfärbung kann bei-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2307 [1905].