

skopisches Chlorhydrat gewinnen, welches bei sofortiger Benzoylierung nach Schotten und Baumann wiederum die Verbindung vom Schmp. 163° liefert. Dieses Chlorhydrat gibt mit Natriumnitrit in Eisessig kein Chinon, ebensowenig übrigens auch das freie Amin mit Salpetersäure.

Umsetzung des Benzoylderivates der Umlagerungsbase
mit salpetriger Säure.

Das Benzoylprodukt wird in Alkohol gelöst und salpetrige Säure, entwickelt aus Arsenik und Salpetersäure, im geringen Überschuß durchgeleitet. Nach Beendigung der Reaktion kocht man auf und filtriert. Es krystallisiert eine farblose Verbindung vom Schmp. 202°.

3.780 mg Sbst.: 1.495 ccm N (23°, 742 mm). — $C_{23}H_{17}O_2N$ (339). Ber. N 4.13. Gef. N 4.40.

368. C. Hoffmeister: Zur Kenntnis des Hadromals.

(Eingegangen am 16. August 1927.)

Bekanntlich fand Czapek¹⁾ bei seinen Untersuchungen über die Ursache der bei verholzten Membranen auftretenden charakteristischen Rotfärbung durch Phloroglucin-Salzsäure einen neuen Körper, dem er den Namen „Hadromal“ gab. Nach den durch die Auffindung dieses physiologisch so interessanten Körpers im Holze veranlaßten weiteren Untersuchungen, vor allem von Grafe²⁾ u. a., soll dieser Körper als solcher nicht für sich bestehen, sondern ein Gemenge von Vanillin, Methyl-furfurol und Brenzcatechin sein; es ist ihm in keiner Art gelungen das Czapeksche Hadromal als solches zu isolieren.

Bereits beim Erscheinen der oben angeführten Untersuchungen traten bei mir, der ich als Assistent Czapeks die Voruntersuchungen über das Hadromal damals durchführte und daher auch ganz genau mit der Isolation dieses Körpers vertraut war, begründete Zweifel über die vollkommene Stichhaltigkeit dieser voneinander so stark abweichenden Angaben auf. Tatsächlich ergab die Nachprüfung der Grafeschen Arbeit scheinbar das von ihm erlangte Resultat, was ja schließlich bei den von Grafe verwendeten, verhältnismäßig „groben“ Methoden mit Rücksicht auf die große Empfindlichkeit des zu erwartenden Körpers nicht weiter wundernehmen kann.

Mir handelte es sich nun vor allem darum, diese Frage einer Klärung zuzuführen. Dazu war es erforderlich, größere Mengen des von Czapek gewonnenen Körpers zu erhalten, um durch entsprechende Analysen die Existenz dieses Körpers zu erweisen.

Zunächst versuchte ich, das von Czapek eingeschlagene Verfahren im größeren Umfange durchzuführen; dies stieß bald auf außerordentliche Schwierigkeiten: der entstehende bzw. freiwerdende Körper wurde durch das ungleiche Erhitzen, durch das im Überschuß vorhandene Zinnchlorür usw. stets größtenteils rasch zersetzt, so daß ich diese Methode aufgeben mußte. Im allgemeinen ergab sich jedoch bereits jetzt eine vollkommene Übereinstimmung meiner Resultate mit denen Czapeks. Bei sehr vor-

¹⁾ F. Czapek, „Lotosberichte“ 1898, Nr. 7; Ztschr. physiol. Chem. 27, 141 [1899].

²⁾ V. Grafe, Monatsh. Chem. 25, 987 ff.

sichtigem Arbeiten gelang es in keiner Art, in den Lösungen, die unmittelbar nach ihrer Gewinnung verarbeitet werden mußten, Vanillin oder gar Brenzcatechin nachzuweisen; dagegen ließen sich sowohl durch den Geruch, wie auch durch ihr sonstiges Verhalten diese Körper nachweisen und auch trennen, wenn man das Hadromal, das bekanntlich in Wasser schwer löslich ist, mit diesem durch eine Zeit stehen ließ oder es gar damit erhitzte. Auch Säure-Behandlung, besonders in der Wärme, zeitigte das gleiche Ergebnis, so daß wohl ohne weiteres angenommen werden kann, daß die beiden von Grafe aus Holz isolierten Körper erst durch eine spätere Spaltung eines ursprünglich vorhandenen anderen Körpers entstanden sind.

Ich wandte daher eine etwas modifizierte Czapeksche Methode an, die in der Tat auch zu einem halbwegs brauchbaren Resultat führte und es mir ermöglichte, eine größere Menge des fraglichen Körpers in analysen-reinem Zustande zu erhalten.

Modifizierte Czapeksche Methode.

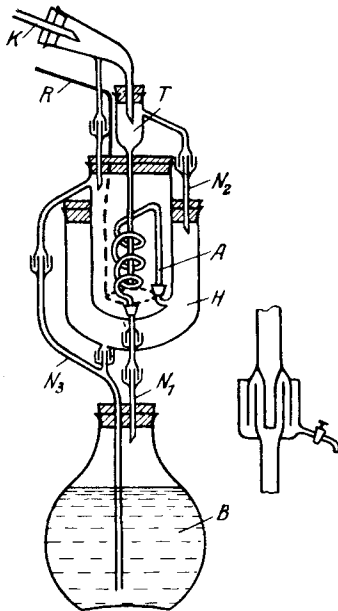
Czapek gewann bekanntlich sein „Hadromal“ in der Art (l. c.), daß er ein gut gewaschenes und gesiebtes Holzpulver mit Wasser zu einem Brei anmachte, in diesen alsdann unter stetem Rühren käufliches Zinnchlorür bis zum Gewichte des Holzes eintrug und mit der auf diese Art erhaltenen Lösung durch längere Zeit kochte unter steter Kontrolle der hierbei auftretenden Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion. Das Holz durfte durch diese Behandlung höchstens eine fleischrote Färbung annehmen; sobald die Färbung des Holzes mehr bräunlich wurde, trat Zersetzung ein. Aus letzterer Lösung ließen sich dann ohne weiteres Vanillin und Brenzcatechin isolieren.

Da die Einhaltung dieser von Czapek angewandten Versuchsbedingungen bei Verarbeitung von größeren Holzmassen sehr schwierig war, um so mehr, als leicht trotz sorgfältigstem Rühren durch örtliche Überhitzung eine Zerlegung des fraglichen Körpers eintrat, so versuchte ich die Gewinnung des fraglichen Körpers in der Art, daß ich zunächst die Erhitzung nur im Wasserbade vornahm und gleichzeitig dafür sorgte, daß das aus dem Holze durch das Zinnchlorür abgespaltene Produkt sofort der gefährlichen Einwirkung des Zinnchlorürs entzogen wird, um auf diese Weise durch fortgesetztes Extrahieren eine Anreicherung des gewünschten Körpers zu erreichen.

Ich bediente mich hierzu eines seinerzeit zu einem anderen Zwecke konstruierten Apparates³⁾, der es mir ermöglichte, bei verhältnismäßig niederen Temperaturen größere Mengen Holzes bis zur vollkommenen Erschöpfung des mit Phloroglucin-Salzsäure unter Rotfärbung reagierenden Körpers zu extrahieren: In das Gefäß A wird vorher mit Alkohol und Benzol bis zur Erschöpfung extrahiertes feines Holzmehl (ich verwendete zur Gewinnung des Hadromals Eichenholz-Mehl) gebracht, dem zuvor etwa 30—40 % seines Gewichtes trocknes Zinnchlorür zugesetzt worden waren. Das Holzmehl wurde hier mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht. Das Gefäß B, welches vorher mit einigen Platinschnitzeln versehen worden ist (ausgeglühter Bimsstein ist hierzu weniger geeignet, weil er wesentlich zur Verunreinigung des Extraktes beiträgt), wird zu etwa $\frac{2}{3}$ mit reinstem Benzol beschickt und nun auf irgendeine Art zum lebhaften Sieden gebracht. Die aufsteigenden Dämpfe gelangen durch N_1 in die Heizschlange im eigentlichen Extraktionsapparat, heizen hier die Zinnchlorür-Lösung und kommen endlich

³⁾ C. Hoffmeister, Ztschr. chem. Apparatenkunde 2, 293.

in den das Extraktionsgefäß umgebenden Heizmantel H, erwärmen das Extraktionsgut von außen, um dann endlich durch N_2 in den Rückflußkühler K zu gelangen, wo sie verdichtet durch einen Vorstoß in das Trichterrohr T ablaufen. Durch dieses Trichterrohr werden sie von unten in das Extraktionsgefäß eingeführt, durchsetzen dasselbe und sammeln sich endlich als spezifisch leichtere Flüssigkeit auf seiner Oberfläche, um von hier durch N_3 wieder nach B zurückzugelangen.



In letzterem sammelt sich allmählich eine immer konzentriertere werdende Hadromal-Lösung an. Nach vollkommener Extraktion — dieselbe wird durch den Nickelrührer R noch unterstützt — wurde der so erhaltene Benzol-Extrakt bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum des Kathodenlichtes, nachdem die Luft im Destillierapparat vorher durch Wasserstoff verdrängt worden ist, abdestilliert, wobei die bereits von Czapek beobachtete Zinnverbindung in Krystallform sich abschied.

Die Weiterverarbeitung des Extraktes erfolgte nun ganz wie dies Czapek angibt. Der stark eingeeengte, von den Krystallen abgeessene Extrakt, wurde bei möglichstem Luft-Abschluß zunächst mit Ligroin ausgefällt, um die letzten Reste der oben erwähnten Krystalle zu entfernen, und hierauf die gereinigte Flüssigkeit wiederum bei möglichst niedriger Temperatur, also im Vakuum und in Wasserstoff-Atmosphäre vorsichtig zur Trockne gebracht. Der erhaltene gelblich-

braune Rückstand wurde durch ein sehr leicht siedendes Ligroin ($d = 0.680$) aufgenommen und möglichst heiß filtriert. Aus dieser Lösung schieden sich bereits beim Abkühlen deutlich krystallinische Massen von gelblich-weißer Farbe aus; durch Absaugen wurden sie rasch von der Mutterlauge befreit und mit möglichst kaltem Ligroin gewaschen. Der im Ligroin gelöst verbliebene Anteil lieferte nach dem Verdunsten ein zweites, wesentlich verunreinigteres Produkt, welches jedoch für die gebräuchlichen qualitativen Reaktionen vollkommen ausreichte; dieses nahm beim Stehen an der Luft allmählich infolge der vorhandenen Furfurol-Körper eine rote Färbung an, ohne daß dieselbe indes die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion besonders beeinflußte.

Das beim Abkühlen der Ligroin-Lösung sich abscheidende Produkt, im ganzen etwa 5–6 g, welches bei raschem und vorsichtigem Arbeiten an der Luft sich nicht mehr rötete, wurde nach dem Trocknen in reinem Äther gelöst und mit einer kalt gesättigten Natriumbisulfit-Lösung wiederholt ausgeschüttelt.

Nach Zerlegung der Bisulfitverbindung, neuerlichem Ausschütteln mit Äther und 3-maliger Wiederholung dieses Reinigungsprozesses wurden endlich etwa 2 g einer fast weißen, mikrokristallinen Substanz erhalten von eigenartigem, an Vanillin und gleichzeitig an Holzgerbsäure erinnerndem Geruch, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol zur Analyse verwendet wurde.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat: Die Substanz ist schwefel- und stickstoff-frei. — 0.3225 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.8030 g CO₂, 0.1630 g H₂O.
Gef. C 67.907, H 5.612, O 26.481.

Die Molekulargewichts-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode ergab einen Wert von 184.

Unter Berücksichtigung obiger Analysendaten und unter Berücksichtigung des gefundenen Molekulargewichtes kommt also der Substanz folgende Bruttoformel zu: C₁₀H₁₀O₃, entspr. C 67.42, H 5.62, O 26.96, M.-G. 178.

Der Schmelzpunkt der fraglichen Substanz wurde zu 86° ermittelt, doch dürfte diese Zahl, da die Substanz sich hierbei teilweise gelb färbt, nicht als vollkommen genau anzusehen sein.

Zur Ermittlung des näheren Aufbaues dieses Körpers wurde, um eine größere Menge desselben zu gewinnen, ein etwas anderes Verfahren als vorher angegeben eingeschlagen.

Combes⁴⁾ wies im Jahre 1906 nach, daß eine Behandlung von Holz mit Bleiessig, Bleiacetat oder Bleinitrat in der Kälte beim Stehen aus demselben Hadromal abspaltet, welches dann mit dem Blei in eine unlösliche Verbindung eingeht. Es wurde nun wieder vorher erschöpfend mit Alkohol und Benzol extrahiertes Holz in der Kälte durch längere Zeit mit Bleiacetat-Lösung stehen gelassen, hierauf von der unverbrauchten Lösung abgepreßt und mit etwas essigsäure-haltigem Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene Holzpulver wurde, nachdem es oberflächlich abgetrocknet war, mit Alkohol zu einem dünnen Brei angemacht und mit Schwefelwasserstoff in der Kälte behandelt. Auf diese Art erhielt ich nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffes verhältnismäßig leicht Hadromal-Lösungen, die je nach der verwendeten Menge verschiedene Konzentrationen aufwiesen, ohne daß man in diesem Falle durch die Gegenwart furfurol-artiger Körper gestört wurde.

Die Alkohol-Lösung ergab beim Verdunsten im Vakuum und Reinigen über die Bisulfitverbindung den bereits erwähnten, mikrokristallinen, weißen Körper, dessen Eigenschaften im großen und ganzen mit den bereits von Czapek ermittelten übereinstimmten. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol bestand der Körper aus feinen, verfilzten, nadelförmigen Krystallen, die in größeren Mengen einen etwas gelblichen Stich zeigen, ungefähr so wie reines Tannin. Der Geruch war angenehm aromatisch, an Gerbstoff und gleichzeitig etwas an Vanillin erinnernd; er ist jedoch so charakteristisch, daß er mit keinem anderen Körper verwechselt werden kann. Besonders deutlich tritt dieser Geruch beim Erwärmen auf. Beim langsamen Erhitzen beginnt der Körper bei etwa 86° unter Gelbfärbung zu schmelzen, beim weiteren Erhitzen verkohlt er, um endlich ohne Hinterlassung von Asche zu verbrennen. Die Substanz löst sich wenig in Wasser auf, sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, wie auch in leichtem siedendem Ligroin; die Lösungen sind gegen Lackmus neutral. Beim Stehenlassen mit Wasser, wie auch bereits im feuchten Zustande zerfällt der Körper leicht in Vanillin und eine brenzcatechin-ähnliche Substanz. Mit Phloroglucin-Salzsäure gibt die Lösung des Körpers sofort einen intensiv gefärbten rotvioletten Niederschlag. Diese Substanz gibt alle charakteristischen Aldehyd-Reaktionen, so daß über ihre Aldehyd-Natur wohl kaum ein Zweifel besteht.

Bei Behandlung mit Oxydationsmitteln, besonders Kalium-ferricyanid, wie auch Permanganat usw., tritt sofort Zerstörung der Substanz ein in der

4) R. Combes, Bull. Sciences pharmacol. **13**, 293 ff., 470 ff.; C. **1907**, I 132.

Art, daß die als Charakteristikum verwendete Phloroglucin-Salzsäure-Probe wohl noch auftritt, allmählich aber einen immer gelber und gelber werdenden Ton annimmt, bis sie endlich ganz ausbleibt.

Zur näheren Untersuchung dieser Reaktion wurden 2 g des fraglichen Körpers mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt wurde, übergossen und nun so lange vorsichtig mit Permanganat versetzt, bis eine gelbrote Färbung mit Phloroglucin-Salzsäure deutlich wahrnehmbar war und dasselbe bei etwa 30–40° rasch entfärbt wurde. Nach Abfiltrieren des gebildeten Braunstein-Niederschlags wurde die Flüssigkeit vorsichtig bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne gebracht, mit Äther aufgenommen und wiederholt mit einer kaltgesättigten Natriumbisulfit-Lösung ausgeschüttelt. Nach Zerlegung der erhaltenen Bisulfitverbindung und Ausäthern wurde nach dem Verdunsten ein weißer, krystallinischer Rückstand von angenehm vanille-artigem Geruch erhalten, der zufolge seines Schmelzpunktes von 81° und seines sonstigen Verhaltens als Vanillin anzusprechen war. Wurde die Oxydation bis zum Aufhören der Rotfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure getrieben, so erhielt man bei weiterer Prüfung phenol-artige Körper, anscheinend Brenzcatechin, neben noch anderen Substanzen, die nicht gefaßt werden konnten.

Diese Körper, vor allem das Vanillin, sind also erst aus dem Hadromal durch eine oxydierende Spaltung erhalten worden, also nur sekundär im Holze bzw. in verholzten Membranen auftretende Produkte, die allerdings sehr häufig und leicht bereits in der Natur aus dem verhältnismäßig sehr unbeständigen Hadromal entstehen, so daß sie oft direkt, besonders im älteren Holze, leicht nachweisbar sind.

Wurde bei langsamem Eindampfen der oben angegebenen Spaltungsprodukte dafür Sorge getragen, daß die abziehenden Dämpfe kondensiert wurden, so konnte sowohl in den Dämpfen, als auch in dem wäßrigen Kondensat die Gegenwart eines flüchtigen Aldehyds nachgewiesen werden. Durch sein vollkommen negatives Verhalten gegenüber Phloroglucin-Salzsäure unterschied sich derselbe wesentlich von etwa mitgerissenem Vanillin; eine direkte Isolation dieses Körpers aus der Flüssigkeit gelang mir bis jetzt noch nicht.

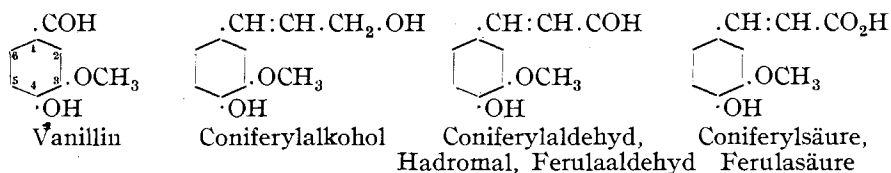
Bezüglich des sonstigen Verhaltens unseres Körpers wurde derselbe mit Rücksicht auf die von P. Klason⁵⁾ als wahrscheinlich erwiesene Gegenwart von Propylen- bzw. Oxypropylen-Gruppen im Lignin des Fichtenholzes auf sein Verhalten gegen Jod geprüft. Die Prüfung wurde in der Art durchgeführt, daß eine genau gewogene Menge der lufttrocknen Substanz in Benzol gelöst wurde und nun diese fast farblose Flüssigkeit mit einem genau gemessenen Überschuß einer 10-proz. Jodlösung in Benzol versetzt wurde. Nach etwa 1/2-stdg. Stehen im Dunkeln muß die Flüssigkeit noch deutlich rotviolett gefärbt erscheinen. Der Jod-Überschuß wurde hierauf mit einer gestellten wäßrigen Thiosulfat-Lösung zurückgemessen. Auf diese Art ergab sich, daß diese Substanz pro Molekül zwei Atome Jod zu addieren vermag, so daß die Annahme der Gegenwart einer aliphatischen Seitenkette mit einer Doppelbindung im Molekül unserer Substanz als erwiesen angenommen werden kann.

Um einen Anhaltspunkt über die Größe dieser Seitenkette zu gewinnen, hat man zu berücksichtigen, daß die vorsichtige Hydrolyse der Substanz

⁵⁾ P. Klason, Ark. Kemi, Mineral. Geolog. 3, Nr. 5, 1 ff. und Nr. 6, 1 ff.

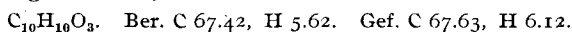
die Abspaltung von Vanillin ergab. Da die Molekularformel der fraglichen Substanz 10 Atome Kohlenstoff aufweist, während das Molekül des Vanillins 8 Atome Kohlenstoff enthält, so dürfte zum mindesten der Nachweis der Gegenwart einer Äthylengruppe in der fraglichen Substanz gegeben sein. Diese Äthylengruppe kann nun entweder für sich an dem Vanillin-Komplex hängen, so daß wir ein Tetrasubstitutionsprodukt vorliegen hätten, oder sie ist an eine der 3 Seitenketten des Vanillins gebunden. Eine sehr vorsichtig geleitete und milde Oxydation mit Hilfe von ganz verdünnter Kaliumferricyanid-Lösung ergab nun eine Substanz, die zufolge ihres Schmp. 160° und ihres sonstigen Verhaltens als eine *m*-Methoxy-*p*-oxy-zimtsäure, d. i. also als sog. Ferulasäure, anzusehen ist. Hierdurch erscheint die erste Annahme eines Tetrasubstitutionsproduktes ausgeschlossen, so daß die Äthylengruppe an einer Seitenkette des Vanillins selbst in Form eines Propylenrestes gebunden sein muß. Da nun die fragliche Substanz Aldehyd-Charakter besitzt und die Prüfung mit *p*-Brom-benzoylchlorid nur die Gegenwart einer Hydroxylgruppe offenbart, die nur dem Vanillin-Komplex angehören kann, da sonst bei der hydrolytischen Spaltung kein Vanillin entstehen könnte, so kann der Propylenrest sich nur in der 1-Stellung des Vanillin-Komplexes finden. Diese Annahme ist um so wahrscheinlicher, als es besonders aus dem Cambialsaft der Nadelhölzer, also aus dem Bildungssaft des jungen Holzes, leicht gelingt, einen glykosid-artigen Körper, das Coniferin, zu isolieren, welches bekanntlich bei seiner Hydrolyse leicht in Coniferylalkohol, d. i. in *m*-Methoxy-*p*-oxy-zimtalkohol, übergeht. Demzufolge wäre unser fraglicher Körper als der bereits von Tiemann⁶⁾ beschriebene Ferulaldehyd bzw. als der dem Coniferylalkohol entsprechende Aldehyd, als Coniferylaldehyd, zu bezeichnen.

Die diesbezüglichen Verhältnisse ergeben sich dann am besten aus folgenden Konstitutionsbildern:



Zur weiteren Bestätigung der sich so ergebenden Resultate wurde nun versucht, den Coniferylaldehyd synthetisch herzustellen. Hierzu konnte mit Vorteil die Methode von Miller-Kinkelin⁷⁾ verwendet werden. Es wurde Vanillin mit Acetaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge etwa 6 Stdn. am Rückflußkühler kondensiert, nach 24-stdg. Stehen angesäuert und mit Natriumbisulfit ausgeschüttelt.

Nach Zerlegung der Bisulfit-Lösung und Ausäthern wurde nach Abdestillieren des Äthers im Vakuum ein gelblich weißer Rückstand erhalten, der nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol weiter untersucht wurde.



Nach 2-maligem Umkrystallisieren konnte der Körper fast farblos in Form von sehr feinen, stark verfilzten Nadeln erhalten werden; sein Schmelzpunkt wurde zu 85° gefunden, wobei ebenfalls Gelbfärbung auftritt, so daß

⁶⁾ Tiemann, B. 18, 3484 [1885].

⁷⁾ Miller-Kinkelin, B. 19, 525 [1886].

diese Zahl gleichfalls nur als angenähert richtig angesehen werden kann. Seine Löslichkeit und sein Geruch sind die gleichen wie die des Hadromals, auch die Farbe der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion ist mit der des Holzes bzw. Hadromals vollkommen identisch, so daß man diese beiden Körper wohl als gleich ansehen darf.

Was nun die Frage des Vorkommens dieses Körpers im Holz anbelangt, so schließe ich mich vollkommen der Ansicht Czapeks (l. c.) an, nach welcher sich das Hadromal primär nur in Form seines Cellulose-esters in den verholzten Membranen vorfindet. Dieser Coniferylaldehyd-cellulose-ester, dessen näherer Aufbau erst noch zu ermitteln wäre, findet sich nur in verhältnismäßig geringen Mengen, nach meinen Erfahrungen bis etwa 3%, im Holze vor. Eine quantitative Ermittlung seiner Menge gelang mir bis heute noch nicht, trotz der zahlreichen, darauf hienzielenden Versuche. Vielleicht gelingt es mit Hilfe der von Combes (l. c.) eingeschlagenen Methode in der Art, daß ein genau bekannter Bleiacetat-Überschuß zu einer genau gewogenen Holzmenge zugesetzt wird. Da durch das Hadromal, wie Combes nachwies, das Blei als unlöslicher Körper gebunden wird, so hätte man in einem Zurückmessen des verbleibenden Blei-Überschusses ein wenigstens angenähertes Maß für die Hadromal-Menge. Allerdings setzt diese Methode voraus, daß von den Ligninkörpern nur das Hadromal als solches Blei zu binden vermag, während die übrigen, deren nähere Natur ja leider auch noch nicht vollkommen bekannt ist, dasselbe unverändert lassen, und daß die entstehende Bleiverbindung entsprechend der normalen Zweiwertigkeit des Bleies zwei Moleküle des vorhandenen Hadromals an ihren Hydroxyl-Sauerstoffen bindet.

Bernburg (Anh.), im August 1927. Privat-Laboratorium.

369. H. Th. Bucherer und Toshio Maki: Über eine neue Klasse von Küpenfarbstoffen der Anthrachinon-Reihe.

(Eingegangen am 22. August 1927.)

Wohl niemandem, der die Skraupsche Chinolin-Synthese nach einer der üblichen Vorschriften durchgeführt hat, wird die äußerste Heftigkeit entgangen sein, mit der diese Reaktion vor sich geht. Diese heftige Reaktion hat den einen von uns bereits vor 36 Jahren zu Versuchen veranlaßt, die auf die Klärung der hierbei in Betracht kommenden Vorgänge abzielten. Äußere Umstände haben die weitere Fortsetzung dieser Forschungen verhindert, und erst in allerjüngster Zeit sind die Untersuchungen wieder aufgenommen worden.

Das vorläufige Ergebnis ist im Nachstehenden niedergelegt, wobei leicht zu erkennen ist, daß die äußerst vielseitige Synthese einer weiteren Anwendung nach den verschiedensten Richtungen fähig ist, und wir dürfen daher an unsere Fachgenossen die Bitte richten, uns die Bearbeitung dieses Gebietes noch einige Zeit überlassen zu wollen.

Wenn man ein aromatisches, primäres oder sekundäres Amin in Gegenwart einer Nitroverbindung mit Schwefelsäure auf etwa 200° erhitzt, findet eine bis jetzt unbekannte Reaktions-Erscheinung statt. Verwendet man als Amino-Komponenten Anthrachinon-Derivate, so erhält man als Hauptprodukte Küpenfarbstoffe, von denen einige praktische Bedeutung haben dürften.