

Urkunden aus der Zeit von etwa 2800 v. Chr., die eingehend über die sumerische Brauerei berichten. Danach spielt neben der Gerste als Ausgangsmaterial vor allem der „Emmer“, eine babylonische Getreideart, eine wichtige Rolle. Hinsichtlich der Qualität kannten die Babylonier eine ganze Reihe von Biersorten, wie z. B. gewöhnliches Emmerbier, gutes Emmerbier, dickflüssiges Bier, auch Mischbier genannt. Das Quellenstudium läßt erkennen, daß im alten Babylonien wie in Ägypten eine Mälzung des Getreides vorgenommen wurde. Die Babylonier scheinen eine noch größere Differenzierung in der Anwendung der verschiedenen Getreidearten durchgeführt zu haben als die Ägypter.

Der Vortrag wurde ergänzt durch Darreichung eines in der Aktienbrauerei zum Löwenbräu in München nach alt-ägyptischer Art hergestellten Bieres, bei dessen Zubereitung eine aus Kairo bezogene „Busa“-Hefe verwendet wurde. Das Getränk entsprach im allgemeinen nicht unserer jetzigen Geschmacksrichtung. Es war durch suspendierte Hefe getrübt und erinnerte in seinem säuerlichen Geschmack etwas an die obergärige Leipziger „Gose“.

[A. 52.]

Eine Erklärung der Katalysatorwirkung bei den Friedel-Craftsschen Synthesen.

Von ALFRED SCHAARSCHMIDT.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4.3. 1924.)

Unter den katalytischen Vorgängen gehören die Substitutionsreaktionen in der aromatischen Kohlenwasserstoffreihe wohl mit zu denjenigen, die das umfangreichste und mannigfaltigste experimentelle Material geliefert haben. Zudem sind diese Umsetzungen in der Regel unter sehr milden und leicht kontrollierbaren Bedingungen durchführbar. Es eröffnet sich hier die Möglichkeit, einen katalytischen Prozeß durch geeignete äußere Bedingungen in einen molekularen umzuwandeln und umgekehrt. Dieser Umstand und die überaus große Mannigfaltigkeit der hier in Frage kommenden Prozesse gestattet Einblicke in den Reaktionsmechanismus des katalytischen Prozesses, wie selten ein anderes Gebiet der Katalyse.

Die Halogenierungen des Benzols und vor allem die Friedel-Craftsschen Synthesen, um die es sich in der vorliegenden Arbeit in der Hauptsache handelt, benutzen als Katalysatoren in der Regel Aluminiumchlorid und Ferrichlorid, d. h. Metallverbindungen, die sich bei den in Frage kommenden Reaktionen lösen und damit ihre volle katalytische Kraft entfalten können. Man trifft also hier auf viel günstigere Reaktionsverhältnisse wie beispielsweise bei der Hydrierung von Olefinen, bei denen Metalle wie Nickel, Platin und Palladium in feinverteilter Form angewandt werden. In beiden Fällen, sowohl beim feinverteilten Metall als auch beim Metallhalogenid, wie Aluminiumchlorid, möchte ich nach den bei den Friedel-Craftsschen Synthesen gewonnenen Anschauungen die katalytische Wirksamkeit auf Restaffinitäten des Metalls oder Metallchlorides zurückführen, welche aktivierend auf das zu verändernde Produkt wirken und ihm die Fähigkeit verleihen, mit dem betreffenden Stoff zu reagieren.

Die beim Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid gewonnenen Ergebnisse bieten nun die Möglichkeit einer Auswertung für andere katalytische Prozesse, beispielsweise für die katalytische Hydrierung von Doppelbindungen mit Hilfe von Nickel, und zwar in bezug auf den katalytischen Vorgang selbst, sowie auch für die Erkenntnis der Beeinflussung der Wirksamkeit der Katalysatoren durch Kontaktgifte.

Die Friedel-Craftsschen Synthesen haben auch in der Technik Eingang gefunden und eine Reihe von wertvollen Umsetzungen ermöglicht. Bei der Herstellung der von Schaarschmidt und Meyer¹⁾ aufgefundenen Cibanonfarbstoffe dient Aluminiumchlorid zur Herstellung des Ausgangsmaterials, des 2-Methylanthrachinons. Das letztere wird ferner in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Gewinnung der Küpenfarbstoffe Indanthren gelb und -goldorange²⁾ dargestellt. Außerdem dient Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel bei der technischen Darstellung von Acetophenon und Diphenylmethan sowie künstlichem Moschus.

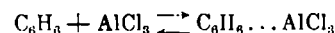
Andererseits sind schon lange bekannte technische Prozesse, wie die in größtem Maßstabe durchgeführte Chlorierung und Bromierung des Benzols mit Hilfe eines Katalysators als im Sinne der Friedel-Craftsschen Synthese verlaufend erkannt worden. Hierbei hat die grundlegende Anschauung Wielands, daß jeder Benzolsubstitution eine Addition vorausgeht, überaus anregend gewirkt.

Weiterhin sind auch Gebiete der technischen Chemie, denen von den vorgenannten Reaktionen abweichende Umsetzungen zugrunde liegen, durch die dem Aluminiumchlorid eigentümliche Wirkung befruchtet worden. So wird in den bedeutendsten amerikanischen Petroleumkonzernen seit einer Reihe von Jahren schon neben dem eigentlichen Krackprozeß, der in der Überführung hochsiedender Kohlenwasserstoffe in niedrigsiedende unter Druck bei erhöhter Temperatur besteht, eine andere Art der Überführung ohne Druck ausgeführt unter Zuhilfenahme von Aluminiumchlorid. Dieser Prozeß, welcher in erster Linie den starken Bedarf an niedrigsiedenden Motorbrennstoffen decken soll, wird in größtem Maße durchgeführt und dadurch rentabel gemacht, daß das angewandte Aluminiumchlorid wiedergewonnen und in den Prozeß zurückgeführt wird. Wesentlich bei letzterem Prozeß ist die Auswahl der geeigneten Öle, da nicht alle Rohöle der Einwirkung des Aluminiumchlorids unterliegen³⁾. Ferner sei auch hingewiesen auf die auf- und abbaubare Wirkung des Aluminiumchlorids gegenüber Toluol, die zur Bildung von Benzol und Xylol führt.

Trotz intensiver und erfolgreicher Bearbeitung der Synthese ist es bisher nicht gelungen, eine eindeutige Erklärung ihres Reaktionsverlaufes zu geben; dies ist offenbar mit auf den Umstand zurückzuführen, daß die gebildeten Zwischenprodukte sehr leicht zersetzlich sind und sich bisher nicht haben isolieren lassen. Ferner wurde die Erkenntnis des Reaktionsverlaufes erschwert durch die Tatsache, daß die Reaktion in gewissen Fällen, wie bei der Halogenierung oder Alkylierung, katalytische Mengen von Aluminiumchlorid benötigt, während bei der Ketonsynthese molekulare Mengen von Aluminiumchlorid angewandt werden müssen.

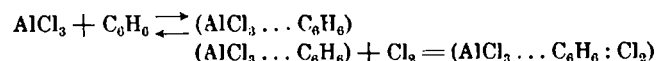
Ich habe nun eine Reihe von neuen Reaktionen aufgefunden, über die ich im einzelnen demnächst berichten werde⁴⁾, bei denen beständige Zwischenprodukte gebildet werden und infolgedessen eine stöchiometrische Kontrolle des verbrauchten Aluminiumchlorids oder Eisenchlorids durchführbar ist. Diese Befunde ermöglichten die bisher unsichere Feststellung, daß die Friedel-Craftssche Synthese über mehr oder weniger stabile Komplexe führt, in denen die drei Komponenten: Kohlenwasserstoff, einwirkendes Agens (wie Chlor, Halogenalkyl oder Säurehalogenid) und Katalysator in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen miteinander verbunden sind. In diesen Komplexen ist meines Erachtens das Aluminiumchlorid nicht mit dem einwirkenden Agens unmittelbar verbunden, sondern beide, das Aluminiumchlorid und das Agens, sind an den Benzolring angelagert, das Aluminiumchlorid nebenvalenzchemisch, das einwirkende Agens hauptvalenzchemisch. Ich nehme nun an, daß sich primär das Aluminiumchlorid an den Benzolring anlagert und den letzteren aktiviert, d. h. additionsfähig macht, mit anderen Worten, daß durch Restvalenzen des Aluminiumchlorids oder Eisenchlorids eine Störung des inneren Valenzausgleiches im Benzolring und damit eine Aktivierung desselben herbeigeführt wird, und daß durch diese Aktivierung die Friedel-Craftssche Reaktion eingeleitet wird.

Es wird sich ein Gleichgewicht herstellen zwischen den Komponenten einerseits und dem Additionsprodukt andererseits:



Je weiter die Substitution des Benzolringes vom Benzol über Alkylbenzol und Naphthalin bis zum Anthracen fortschreitet, um so mehr wird das Gleichgewicht nach rechts verschoben sein.

Bei der Chlorierung des Benzols werden folgende Reaktionen maßgebend sein:



Entsprechend hat man sich die Reaktionen mit $CH_3 \cdot CO \cdot Cl$ statt Cl_2 zu denken. Das Chlor oder Säurechlorid wird nun entweder in ortho-

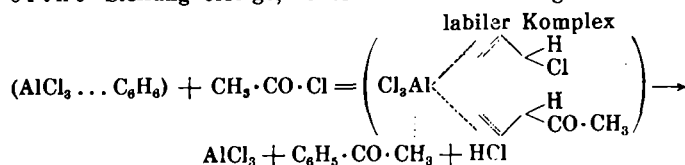
¹⁾ Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 209 231, 209 232, 209 233, 211 987, 213 506, 204 958 (A. Schaarschmidt u. B. Meyer); vgl. auch R. Bohn, Ber. 43, 1003 [1910].

²⁾ Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D.R.P. 175 067 (R. Scholl); s. auch B. 43, 346 [1910].

³⁾ Nach einer Privatmitteilung des Herrn Dr. C. Gentsch.

⁴⁾ Patentrechtliche Gründe verhindern mich vorläufig an der Veröffentlichung dieser experimentellen Resultate.

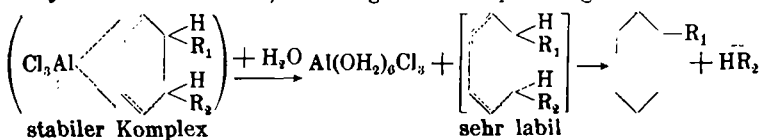
oder para-Stellung in den Benzolkern eintreten, je nachdem das Metallchlorid in ortho- oder para-Stellung eingreift. Nehmen wir zunächst einmal willkürlich an, daß die Addition in ortho-Stellung erfolge, so erhält man z. B. folgendes Schema:



Dieser Formulierung zufolge verläuft die Friedel-Craftssche Reaktion in bezug auf die Nebervalenzwirkung der Metallchloride in bestimmten, stöchiometrischen Verhältnissen, wofür ich, wie oben erwähnt, experimentelle Belege gefunden habe.

Ich deutete schon oben an, daß die Additionsprodukte Derivate von Dihydrobenzolen darstellen, die sehr leicht in das betreffende Benzolderivat übergehen. Es hängt daher in unseren Fällen die Stabilität des Komplexes ab von der Natur der addierten Reste, d. h. von dem wechselseitigen Ausgleich der Nebervalenzwirkung des Aluminiumchlorids auf der einen Seite und der Natur der addierten Reste auf der anderen Seite. Nimmt das Aluminiumchlorid die Restaffinitäten des konjugierten Systems völlig auf, so werden die Additionsstellen von der Restaffinitätswirkung des konjugierten Systems unbeeinflusst sein, und das Dihydrobenzolderivat wird stabil. Ist der Komplex dagegen labil, so wird sehr leicht das aromatische System wieder hergestellt, und wie in den vorliegenden Fällen Chlorwasserstoff abgespalten, wobei sich Chlorbenzol oder Acetylbenzol bildet (s. obige Formel). Der Restaffinitätsbetrag des konjugierten Systems wird dann wieder nach innen abgesättigt, und damit das Aluminiumchlorid in Freiheit gesetzt.

Führen die Bindungsverhältnisse im Komplex zu einem inneren Valenzausgleich, dann wird der entstandene stabile Komplex erst durch Herausnahme des Aluminiumchlorids mit Hilfe von Wasser zerlegt. Dadurch wird das entsprechende unbeständige Derivat des Dihydrobenzols in Freiheit gesetzt, welches nunmehr weiter zerfällt, wie folgendes Beispiel zeigt:



Stöchiometrischer Verlauf der Friedel-Craftsschen Synthese.

Ich habe, wie erwähnt, stabile Komplexe darstellen können, in denen auf zwei Moleküle Aluminiumchlorid drei Moleküle Benzol enthalten sind. Beim Eisenchlorid war das Verhältnis noch günstiger, hier erhielten wir jeweils auf ein Molekül Eisenchlorid zwei Moleküle Benzol-Substitutionsprodukt. Es strahlt demnach das Aluminiumchlorid drei Restaffinitäten aus, während das Eisenchlorid deren vier betätigt:



Katalytische Wirkung des Metallchlorides.

Hier ist Voraussetzung, daß die Synthese über labile Komplexe führt, und daß die Endprodukte keine ausgesprochen ungesättigten Gruppen enthalten, damit der Katalysator nicht von dem Endprodukt fixiert wird. Beispiele hierfür sind die zahlreichen Kohlenwasserstoffsynthesen.

Beeinflussung des katalytischen Anfangsverlaufes der Synthese durch die Endprodukte.

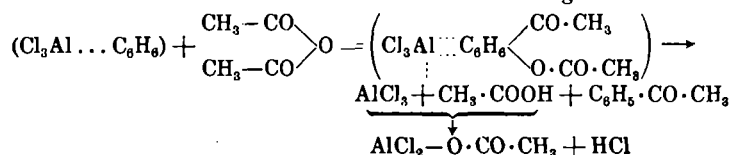
a) Fixierung des Aluminiumchlorids durch das Reaktionsprodukt:

Enthält das Endprodukt ungesättigte Gruppen, so kann hierdurch die Kontaksubstanz festgelegt und damit der Synthese entzogen werden. Es sind dann molekulare Mengen von Aluminiumchlorid nötig, und das neugebildete Kondensationsprodukt wirkt gewissermaßen als eine Art „Kontaktgift“. Die Keton- und Sulfogruppe lösen zweifellos derartige Wirkungen aus. Perrier und Boeseken konnten beispielsweise Verbindungen isolieren, wie $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 \dots AlCl_3$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 \dots AlCl_3$, während Olivier die Verbindungen $Br-C_6H_4-SO_2-C_6H_5 \dots AlCl_3$ darstellte. Diese Keton-Aluminiumchlorid-Anlagerungsverbindungen sind stabiler wie die Säurechlorid-Aluminiumchlorid-Verbindungen,

denn Olivier⁵⁾ fand, daß die Synthese ausbleibt, wenn man einer Mischung von Benzol und der Aluminiumchlorid-Säurechlorid-Additionsverbindung Benzophenon zusetzt.

b) Zersetzung des Aluminiumchlorids durch entstehende freie Säure bei der Säure-anhydridkondensation.

Die Säureanhydride liefern bei der Friedel-Craftsschen Synthese bekanntlich auf ein Molekül Anhydrid je ein Molekül Keton und freie Carbonsäure. Die Reaktion selbst verläuft unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Auch hier kann primär Addition des Anhydridmoleküls an den aktivierten Benzolkern angenommen werden. Offenbar zersetzt die bei der Reaktion abgespaltene Carbonsäure das Aluminiumchlorid. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzol und Aluminiumchlorid möchte ich wie folgt formulieren:



Behinderung der Synthese durch Bildung beständiger Additionsverbindungen zwischen dem Aluminiumchlorid und dem zur Einwirkung gelangenden Säurechlorid.

Auch das Säurechlorid kann die Reaktion ungünstig beeinflussen durch Bildung von sehr stabilen Additionsverbindungen mit dem Aluminiumchlorid. Perrier isolierte bereits 1893 die Verbindung: $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl \dots AlCl_3$ ⁶⁾. Boeseken⁷⁾ konnte dieses Additionsprodukt mit Benzol in das Benzophenonderivat $C_6H_5-CO-C_6H_5 \dots AlCl_3$ überführen. Man hat aus diesem Verhalten gefolgert, daß das Chloratom durch das Aluminiumchlorid in einen leicht beweglichen Zustand übergeführt, und dadurch die Friedel-Craftssche Reaktion eingeleitet wird.

Die Synthese kann jedoch durch Bildung solcher Additionsverbindungen gehemmt und unter Umständen sogar verhindert werden. So vereinigt sich Phosphoroxychlorid mit Aluminiumchlorid zu einem weißen Pulver, welches aus siedendem Benzol unverändert umkristallisiert werden kann⁸⁾.

Es darf aber mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das Aluminiumchlorid neben der Wirkung auf das Benzol die Bindungen im Säurechlorid oder Anhydrid und insbesondere im Halogenalkyl lockert, d. h. für die Addition an den durch Aluminiumchlorid aktivierten Benzolring geeignet macht.

Verhinderung der Synthese bei Gegenwart ungesättigter Gruppen im Benzolrest.

In das Nitrobenzol- oder Acetylbenzolkemol lassen sich keine Acetyl- oder Alkylreste einführen. Dieses abweichende Verhalten ist auf die Fähigkeit der $-NO_2$ - und $-CO$ -Gruppen zur Bildung von Additionsverbindungen mit dem Aluminiumchlorid zurückzuführen, die in gleicher Weise, wie dies bereits bei den Endprodukten der Friedel-Craftsschen Synthese zu beobachten ist, das Aluminiumchlorid binden. Dadurch scheint die Fähigkeit des Benzolkernes selbst zur Bildung von Nebervalenzverbindungen mit Aluminiumchlorid völlig aufgehoben zu werden, so daß es nicht gelingt, in Nitrobenzol Alkyl- oder Acetylreste einzuführen. Aus dem gleichen Grunde erhält man bei der Friedel-Craftsschen Keton-synthese nur Monosubstitutionsprodukte.

Ich konnte mit meinem Mitarbeiter Wtorzyk⁹⁾ fernerhin auch die Beobachtung machen, daß die Gegenwart von Nitrobenzol eine sonst glatt verlaufende, molekulare Friedel-Craftssche Synthese mit Eisenchlorid partiell hemmend beeinflusst, und zwar in bestimmtem, stöchiometrischem Verhältnis.

Benzol als Lösungsmittel bei der Friedel-Craftsschen Synthese.

Heller¹⁰⁾, der diese Arbeitsweise aufgefunden hat, schreibt dem Benzol hierbei eine Überträgerrolle zu. Man darf jedoch annehmen, daß das Benzol hier nur als Lösungsmittel wirkt. Wählt man nämlich kleinere Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zweier Benzolderivate, beispielsweise die von Benzol und

⁵⁾ Chem. Weekbl. 11, 372 [1914]; C. 14, I, 2166.

⁶⁾ Perrier, C. 1893, II, 199; 1904, II, 655.

⁷⁾ Boeseken, C. 1900, I, 756; 1901, I, 1263.

⁸⁾ Casschiana, A. 98, 220.

⁹⁾ S. Diplomarbeit Wtorzyk, Charlottenburg. Techn. Hochschule 1922.

¹⁰⁾ Z. f. ang. Ch. 19, 669 [1906]; s. auch Ber. 41, 3627 [1908].

Chlorbenzol oder von Benzol und Toluol, so beobachtet man, daß die Reaktionsfähigkeit durch die Natur des Substituenten und wohl auch durch sterische Verhältnisse wesentlich beeinflusst wird, es reagiert dann unter Umständen Benzol leichter wie Chlorbenzol. Die Tendenz des Benzolkernes zur Bildung von Additionsverbindungen mit dem Aluminiumchlorid steigert sich mit fortschreitender Substitution des Benzolringes. Das Anthracen bildet schon eine ausgesprochene Additionsverbindung. Es wird demnach bei der Hellerschen Arbeitsweise der Katalysator weggefangen, beispielsweise durch Anthracen, und damit das Reaktionsverhältnis sehr zuungunsten des Benzols verschoben. Auf diese Verhältnisse wird noch in einer besonderen Abhandlung einzugehen sein bei Besprechung der auf- und abbauenden Wirkung des Aluminiumchlorids.

Behinderung der Synthese durch die Neigung des durch Aluminiumchlorid aktivierten Kohlenwasserstoffes zur Polymerisation.

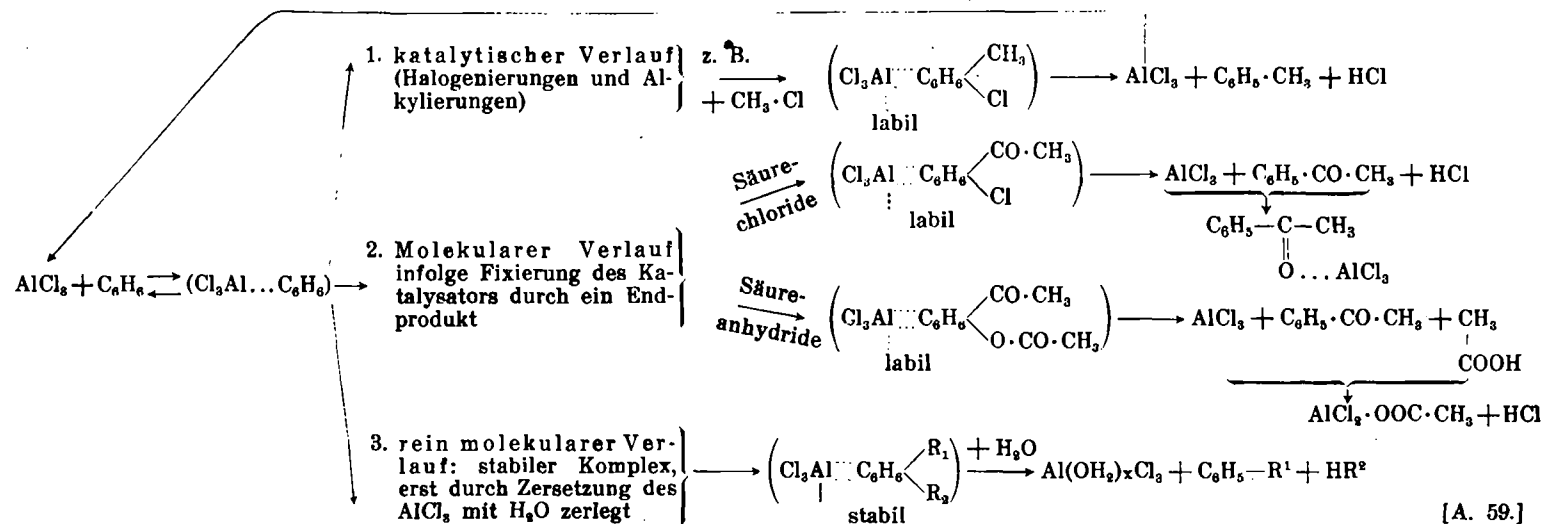
Mit der Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe dem Aluminiumchlorid gegenüber geht jedoch eine unerwünschte Nebenreaktion einher, das ist die Neigung der Kohlenwasserstoff-Aluminiumchloridverbindungen zur Polymerisation. So erhält man bei der Kondensation von Naphthalin oder Anthracen mit Phthalsäureanhydrid stets neben der Hauptreaktion Bildung harziger Polymerisationsprodukte der beiden Kohlenwasserstoffe. Noch ausgesprochenere Tendenz zur Polymerisation zeigen aliphatische Doppelbindungen unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids, wie Wieland¹¹⁾ beim Cyclohexen feststellen konnte.

Auftreten intensiv gefärbter Zwischenprodukte bei der Friedel-Craftsschen Synthese.

Bei den meisten Friedel-Craftsschen Synthesen beobachtet man eine intensive Färbung der Reaktionsmasse, die sich häufig gegen Ende der Reaktion aufhellt. Die Formulierung der Komplexe läßt gefärbte Produkte erwarten, vielleicht kann man Vergleiche mit den Chinhydronen anstellen und die Färbungen auf ganz ähnliche Ursachen zurückführen wie bei letzteren.

¹¹⁾ B. 55, 2446 [1922].

Reaktionsschema der Friedel-Craftsschen Synthesen:



Zur Kunstharzfrage.

Mitteilung aus der Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule München.

Von A. EIBNER.

(Eingeg. 1./4. 1924.)

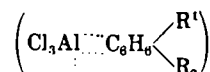
Meine Äußerung über die resinogene Befähigung der Azomethin-Gruppe in der Abhandlung über den Zusammenhang zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen¹⁾ faßt W. Herzog dahin auf, daß ich der Ansicht sei, diese sei wohl kaum der Ausbildung zu stark resinophoren Komplexen fähig. In Wirklichkeit lautete meine damalige Äußerung: „Daß derartige resinogene Gruppen keiner Ausbildung zu stark resinophoren Komplexen fähig sind. Darauf kommt es aber heute an. An die Harzrückstände der Chinolin- und Chinaldinsynthese darf ebenfalls erinnert werden. Sie laden tatsächlich nicht dazu ein, zu glauben, daß sie wesentlich verbesserbar wären.“

¹⁾ Z. f. ang. Ch. 36, 471 [1923].

Zusammenfassung der in vorstehendem dargelegten Ansichten über den Verlauf Friedel-Craftsscher Synthesen.

1. Bei den Friedel-Craftsschen Synthesen wird der aromatische Kohlenwasserstoff durch Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid aktiviert. Eine gleichzeitige Lockerung der Bindungen des zu addierenden Säure- oder Alkylhalogenides usw., in folgendem „Addend“ genannt, erscheint möglich.

2. Es bilden sich primäre Komplexe, bestehend aus Metallchlorid, Kohlenwasserstoff und Addend, in denen das Metallchlorid nebenvalenzchemisch, der Addend hauptvalenzchemisch mit dem Kohlenwasserstoff verbunden ist; z. B.



3. Die Stabilität dieser Komplexe hängt ab von der inneren Valenzverteilung:

a) findet ein innerer Valenzausgleich statt, so werden stöchiometrische Mengen von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid gebunden: stabile Komplexe: molekularer Verlauf der Synthese;

b) tritt an der hauptvalenzchemischen Additionsstelle Abspaltung und damit Rückbildung der Doppelbindung ein, so wird auch das Metallchlorid wieder in Freiheit gesetzt und kann von neuem wirken: labile Komplexe: katalytischer Verlauf der Synthese.

4. Durch sekundäre Umsetzungen der Reaktionsprodukte mit dem Metallsalz kann ein primär katalytischer Vorgang stöchiometrische Mengen von Aluminiumchlorid verbrauchen, wie dies bei der Synthese von Ketonen aus Säurechloriden und -anhydriden der Fall ist.

5. Die Reaktion kann verhindert werden durch Substituenten im Benzolrest, die sich mit dem Metallsalz umsetzen.

Es wurde also von W. Herzog nicht wortgetreu referiert. Zur Zeit des Erscheinens der betreffenden Abhandlung war ich derart mit andersartigen Arbeiten beschäftigt, daß mir die Zeit fehlte, sofort zu antworten. Aus folgenden Gründen sehe ich mich jetzt veranlaßt, auf diese Angelegenheit zurückzukommen. Der Schwerpunkt meiner seinerzeitigen Äußerung liegt in dem Satz: Darauf kommt es aber heute an; d. h. es genügt heutzutage nicht mehr, alle Möglichkeiten zu erschöpfen, nach welchen Kunstharze herstellbar sind, sondern technische und kritische Auswahl dahin zu treffen, daß nur bestverwendungsfähige in den Handel gelangen, oder solche, welche für einen bestimmten Verwendungszweck nach neuzeitlichen Gesichtspunkten erprobt und als brauchbar befunden sind. Die Frage, ob die Azomethin-Gruppe resinogen ist und die weitere, ob sie resinophore Wirkung äußert, ist nicht mehr die heute brennende. Jetzt ist die Frage zu lösen, welche ungesättigten organischen Komplexe unter bestimmten Versuchsbedingungen die besten Kunstharze liefern. Aus langjähriger Beschäftigung mit den sogenannten Schiffchen-Basen, den Anhydroverbindungen aus Aldehyden und primären aromatischen Aminen, der Chinolin- und Chinaldinsynthese, sowie aus