

sich als identisch mit dem nach F. Anderlini (l. c.) synthetisch gewonnenen »Phthalyl- $\alpha$ -phenylendiamin« (XL.) erwies, dem allerdings nach J. Thiele und K. G. Falk (l. c.) die Konstitution einer 2-Phenyl-benzimidazol- $\Sigma^2$ -carbonsäure (XLII.) zukommt.

### Schluß.

Die geschilderten Versuche haben in den meisten Fällen nicht ganz zweifelsfrei einen normalen Verlauf der Beckmannschen Umlagerung bei Oximen von *p*- und *o*-Chinonen ergeben. Die zu erwartende Ringerweiterung dürfte am sichersten bei der Umlagerung des Anthrachinon-monoxims an der Verbindung XXXVI. festgestellt sein.

Das *p*-Benzochinon-monoxim ergab ein Produkt, dessen Eigenschaften eine volle Gewähr für die Konstitution eines 7-gliedrigen Rings (XXIX.) nicht boten, wenn auch die Bildung desselben als sehr wahrscheinlich angesehen werden kann.

Das Umlagerungsprodukt des  $\beta$ -Naphthochinon-monoxims ( $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol) ließ die Frage offen, ob es den 7-gliedrigen Ring enthält oder ob unter Ringsprengung eine Cyan-carbonsäure entstanden ist.

Das  $\alpha$ -Naphthochinon-oxim versagte vollständig, wie alle untersuchten Dioxime gegenüber den Umlagerungsversuchen.

Der Versuch, aus dem Umlagerungsprodukt des Anthrachinon-monoxims durch wiederholte Oximierung und Umlagerung einen 8-gliedrigen Ring mit 2 Stickstoffatomen aufzubauen, schien gefüllt zu sein, wosfern dieser 8-gliedrige Ring nicht, wie J. Thiele und K. G. Falk glaubhaft machen, als solcher unbeständig ist, und in die Konstitution einer Phenyl-benzimidazol-carbonsäure umschlägt.

Nicht nur der normale Verlauf der Beckmannschen Umlagerung, sondern auch die bei den Chinon-oximen vielfach beobachteten Abweichungen, Störungen und Unsicherheiten dürften Veranlassung zu weiteren Untersuchungen geben.

## **2. Erich Schmidt, Eberhard Geisler, Paul Arndt und Fritz Ihlow: Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten. (III. Mitteilung.)**

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Berlin.]

(Vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am  
10. Juli 1922; eingegangen am 6. November 1922.)

Im Jahre 1838 machte Payen die für die Pflanzenchemie wichtige Entdeckung, daß die pflanzlichen Zellmembranen aus Skelettsubstanzen und Inkrusten bestehen. Die Inkrusten des Holzes werden nach dem Vorschlage Decandolles als Lignin bezeichnet, und dieses aus dem Holz herauslösen, um Cellulose

bzw. Hemi-cellulosen zu erhalten, ist Aufgabe des Holzaufschlusses. Die Methoden der Zellstoffgewinnung, die sich bei M. Renker<sup>1)</sup>, F. Czapek<sup>2)</sup> und B. Possauer<sup>3)</sup> zusammengestellt finden, entfernen in mehr oder minder hohem Maße Lignin. Die Menge der anfallenden Skelettsubstanz ist aber je nach Wahl des Aufschlußmittels verschieden groß, da bisher alle nicht nur das Lignin, sondern auch gleichzeitig die Cellulose, insbesondere die Hemi-cellulosen und Pentosane, angreifen. Daher hat im Gegensatz zu den bisherigen Aufschlußmitteln die Methode, Pflanzenteile mittels Chlordioxyds von Inkrusten zu befreien, deshalb eine einzigartige Bedeutung erlangt, weil Polysaccharide von verd. oder konz. wäßrigen Chlordioxyd-Lösungen nicht angegriffen werden. Die selektive Wirkungsweise des Chlordioxyds hat infolgedessen den Begriff Inkrusten analytisch eindeutig begrenzt, somit die Unsicherheit beseitigt, ob Anteile von Skelettsubstanzen als Bausteine von Inkrusten anzusprechen sind oder nicht, und endlich die Darstellung völlig inkrusten-freier und vom Aufschlußmittel unangegriffener pflanzlicher Skelettsubstanzen ermöglicht. Demnach sind die aus den Skelettsubstanzen erhältlichen Hemi-cellulosen und Pentosane in weitestem Umfange erschlossen worden, wodurch das Gebiet der Polysaccharide um eine gewaltige Zahl bisher nicht zugänglicher Naturstoffe bereichert worden ist. Auch zweifeln wir nicht daran, daß das Chlordioxyd befähigt ist, die natürlich vorkommenden Gummen, Schleime, Pektinstoffe usw. von den mehr oder minder verunreinigenden andersartigen Begleitstoffen zu befreien. Da nun auch Polysaccharide am Aufbau des Lignins beteiligt sind<sup>4)</sup>, erscheint es verständlich, daß es erst dem Chlordioxyd vorbehalten war, das Ligninproblem seines rätselhaften Charakters zu entkleiden, ein Problem, das unermüdlicher, fast neunzigjähriger Forschung getrotzt hat.

Für die Zerlegung pflanzlicher Zellmembranen in Skelettsubstanzen und Inkrusten erweisen sich 5—6-proz. wäßrige Chlordioxyd-Lösungen als zweckmäßig, die eine schnellere als die früher angegebene Arbeitsweise<sup>5)</sup> ermöglichen. Denn durch die nach-

<sup>1)</sup> Über Bestimmungsmethoden der Cellulose, Gebr. Bornträger, Berlin [1910].

<sup>2)</sup> Biochemie der Pflanzen (G. Fischer, Jena), Bd. I, 2. Aufl., S. 682 ff. [1913].

<sup>3)</sup> Wchbl. Papierfabr. 52, 2102 ff. [1921].

<sup>4)</sup> E. Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1861 [1921]. Die l.c. vertretene Ansicht ist durch die Untersuchungen von R. Willstätter und L. Kalb, B. 55, 2637 [1922], bestätigt worden.

<sup>5)</sup> B. 54, 1864 ff. [1921].

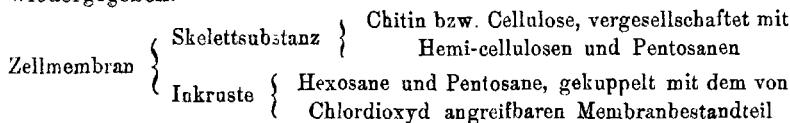
trächtige Einwirkung von 2-proz. Natriumsulfit auf die von Chlordioxyd angegriffenen Zellmembranen ist der Aufschluß bereits fast völlig beendet.

Die nach diesem Verfahren isolierten Inkrusten werden durch siedenden Alkohol in alkohol-unlösliche, pentosan-haltige Polysaccharide und einen alkohol-löslichen Anteil zerlegt, der den von Chlordioxyd angreifbaren Inkrusten-Bestandteil darstellt und die Hydrolyse des von R. Willstätter, L. Zechmeister<sup>1)</sup> und L. Kalb<sup>2)</sup> bereiteten Lignins verhindert.

Über die Art der Zucker, die am Aufbau der Inkrusten beteiligt sind, sowie über die Natur der von Chlordioxyd angreifbaren Inkrusten-Bestandteile zu berichten, behalten wir uns vor.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist lediglich die Methode wiedergegeben, die die Aufspaltung pflanzlicher Inkrusten in die erwähnten Komponenten ermöglicht, eine Methode, die sich für die Inkrustenforschung der höheren Pilze, Archegoniaten, sowie Phanerogamen als brauchbar erwiesen hat.

Nach dem Vorangegangenen wird der Aufbau der Zellmembranen zuvor erwähnter Pflanzen durch das folgende Schema wiedergegeben.



Diese, sowie die vorangegangenen Mitteilungen über pflanzliche Inkrusten konnten nur infolge Bereitstellung außerordentlicher Mittel durchgeführt werden und stellen einen Ausschnitt aus dem Arbeitsgebiet dar, das auf Veranlassung von Hrn. Dr. Max Duttenhofer in Angriff genommen wurde. Ihm sprechen wir auch an dieser Stelle unsern ergebensten Dank aus für das bereitwillige Entgegenkommen und Interesse, das er unseren Untersuchungen jederzeit entgegenbrachte.

#### Darstellung von wässrigen Chlordioxyd-Lösungen.

Das von W. Bray<sup>3)</sup> für die Darstellung von Chlordioxyd angegebene Verfahren lässt sich durch das nachstehende wohlfeilere ersetzen:

240 g Kaliumchlorat (1 Mol.) und 200 g krystallisierte Oxalsäure (0.8 Mol.) werden mit einer abgekühlten Lösung von 120 ccm konz. Schwefelsäure versetzt.

<sup>1)</sup> B. 46, 2406 [1913].

<sup>2)</sup> B. 55, 2610 [1922].

<sup>3)</sup> B. 54, 1861 [1921].

felsäure (1.1 Mol.) in 400 ccm Wasser übergossen. Das Reaktionsgemisch wird in einem Rundkolben von  $1\frac{1}{2}$  l Inhalt bei Ausschluß des direkten Tageslichtes unter Verwendung der früher angegebenen Apparatur erhitzt, in der an Stelle der Flasche als Vorlage 2 hintereinander geschaltete, 3-fach tubulierte, Woulf'sche Flaschen verwendet werden, deren gesamte Oberfläche bis zur Höhe der Tuben mit Eisstücken gekühlt wird. Jede 2 l fassende Woulf'sche Flasche ist mit einem eingeschliffenen Einleitungs-, Steig- und Ableitungsrohr versehen und wird mit 2 l destilliertem Wassers gefüllt. Die gleichmäßige und gefahrlose Entwicklung von Chlordioxyd vollzieht sich in der bereits beschriebenen Weise<sup>1)</sup>, und nach mehrstündigem Einleiten von Chlordioxyd beginnt sich in der ersten Vorlage das prächtig krystallisierende Chlordioxyd-Hydrat abzuscheiden. Nach etwa 5 Stdn. ist gewöhnlich das feste Kaliumchlorat im Rundkolben verschwunden und die Chlordioxyd-Entwicklung fast vollständig beendet, die unter Verwendung von 240 g Kaliumchlorat nochmals wiederholt wird. Derartig bereitete Chlordioxyd-Lösungen, deren Prozentgehalt in der ersten Vorlage 6—8, in der zweiten etwa 2.5 beträgt, zeigen nach Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat eine sehr schwache Opaleszenz durch Chlorsilber. Die in der ersten Vorlage befindliche Chlordioxyd-Lösung ist ohne weiteres zum nachstehenden Aufschluß verwendbar.

Der

#### Chlordioxyd-Aufschluß

inkrustierter Pflanzenteile vollzieht sich in zwei Phasen, und zwar wird während der Umsetzung mit Chlordioxyd ein Teil der Inkrusten unmittelbar wasserlöslich (I.). Die gesamte Inkrustenmenge wird erst durch die Einwirkung von Natriumsulfit auf die mit Chlordioxyd behandelten Pflanzenteile in Lösung erhalten (II.).

#### Zu I.: Verhalten 8-proz. Chlordioxyd-Lösung gegenüber Skelettsubstanzen.

Gemeinschaftlich mit E. Graumann ist maßanalytisch nachgewiesen worden, daß Kohlenhydrate von verd. Chlordioxyd-Lösungen nicht angegriffen werden. Da aber bei der nunmehrigen Arbeitsweise wesentlich konzentriertere Chlordioxyd-Lösungen verwandt werden, so wurde deren Verhalten gegenüber inkrustenfreien Skelettsubstanzen gravimetrisch untersucht. Es hat sich ergeben, daß Skelettsubstanzen, 8 Tage der Einwirkung 8-proz. wäßriger Chlordioxyd-Lösungen ausgesetzt, keine Gewichtsabnahme außerhalb der analytisch zulässigen Fehlern von  $\pm 2\%$  aufweisen.

Die Skelettsubstanzen, in der früher für Holz<sup>1)</sup> angegebenen Weise getrocknet und gewogen, werden in kleinen Druckflaschen mit etwa 30 ccm 8-proz. Chlordioxyd-Lösung übergossen und im Dunkeln bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 8 Tagen werden die Skelettsubstanzen in einem Gooch-Tiegel mit Asbest abfiltriert, abermals getrocknet und gewogen.

---

<sup>1)</sup> E. Schmidt und E. Graumann, B. 51, 1871 [1921].

## Skelettsubstanz von Buchenholz:

	I	II
Angew. Sbst. . . . .	1.0918 g	1.0262 g
Gef.      » . . . . .	1.0819 »	1.0147 »
Differenz in % . . . . .	-- 0.9	-- 1.1.

## Skelettsubstanz von Steinnuß:

Angew. Sbst. . . . .	1.0906 g
Gef.      » . . . . .	1.0872 »
Differenz in % . . . . .	-- 0.4.

Zu II.: Gleich dem Chlordioxyd wirkt 2-proz. wäßriges Natriumsulfit auf Skelettsubstanzen außerhalb der analytisch zulässigen Fehlergrenze von  $\pm 2\%$  nicht ein.

Skelettsubstanzen, getrocknet und gewogen, werden zweckmäßig in einer dunkel glasierten Porzellanschale mit 2-proz. wäßriger Natriumsulfit-Lösung  $1\frac{1}{4}$  Stde. bei Wasserbad-Temperatur behandelt. Hierauf werden die Skelettsubstanzen in einem Gooch-Tiegel mit Asbest abfiltriert, abermals getrocknet und gewogen.

## Skelettsubstanz von Buchenholz:

	I	II
Angew. Sbst. . . . .	1.2252 g	0.9058 g
Gef.      » . . . . .	1.2116 »	0.8944 »
Differenz in % . . . . .	-- 1.11	-- 1.26.

## Skelettsubstanz von Weizenstroh:

	I	II
Angew. Sbst. . . . .	0.2516 g	0.2276 g
Gef.      » . . . . .	0.2492 »	0.2268 »
Differenz in % . . . . .	-- 0.95	-- 0.35.

Infolge der selektiven Wirkungsweise von Chlordioxyd und Natriumsulfit werden demnach durch den Aufschluß aus inkrustierten Pflanzenteilen nur die den Inkrusten wesenseigenen Substanzen herausgelöst.

Die nachstehende Methode ist auf die Zellmembranen der höheren Pilze, Archegoniaten sowie Phanerogamen anwendbar und wird am Beispiel des Holzes ausführlich beschrieben.

In vier mit Patentbügel verschließbare  $\frac{3}{4}$ -l-Weißbierflaschen, von denen eine jede 350 ccm einer etwa 6-proz. wäßrigen Chlordioxyd-Lösung enthält, werden unter Eiskühlung je 25 g harzfreies, gemahlenes und gesiebtes Holz<sup>1)</sup> eingetragen. Hierauf werden die Flaschen verschlossen, ihr Inhalt von Zeit zu Zeit

---

<sup>1)</sup> E. Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1864 [1921].

umgeschüttelt und bei Zimmertemperatur in diffusem Tageslicht aufbewahrt. Nach 72 Std'n. wird das Holz auf der Nutsche über einem Leinewandfilter abgesaugt, abgepreßt und hierauf in einer Porzellanschale mit etwa 1 l Wasser zum Brei angerührt, 1 Stde. turbiniert, abermals abgesaugt und abgepreßt.

#### A. Darstellung der Polysaccharide des Lignins.

I. Die vereinigten wäßrigen Lösungen werden zur Entfernung des Chlordioxyds in einer geräumigen Porzellanschale etwa 2 Std'n. bei gewöhnlicher Temperatur turbiniert, alsdann durch ein Papierfilter filtriert und hierauf in Pergamentschläuchen gegen strömendes Leitungswasser mindestens 48 Std'n. dialysiert. Der Schlauchinhalt, der sich alsdann gegenüber Silbernitrat und blauem Lackmuspapier neutral erweisen muß, wird im Vakuum bei etwa 60° Badtemperatur eingedampft, eine Operation, die wegen des Schäumens der Lösung zweckmäßig in einem mindestens 3 l fassenden Claisen-Kolben vorgenommen wird. Die auf 100 ccm eingeengte Lösung wird in einer Porzellanschale mittels eines Föns konzentriert und im Vakuum über Schwefelsäure und festem Ätzkali völlig eingedunstet. Der feste, dunkel gefärbte Rückstand wird mit dem unter II. gewonnenen Rückstand vereinigt.

II. Das mit Chlordioxyd behandelte und mit Wasser gewaschene Holz wird in eine Porzellanschale mit einer heißen 2-proz. wäßrigen Lösung (etwa 1.5 l) von krystallisiertem Natriumsulfit unter Turbinieren eingetragen. Da nach kurzer Zeit die Lösung gegenüber Lackmus neutral reagiert, fügt man zum Reaktionsgemisch noch 10 g festes krystallisiertes Natriumsulfit hinzu. Nach 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Holz abgesaugt, nach Waschen mit etwas Wasser auf der Nutsche in einer Porzellanschale mit Wasser bei Wasserbad-Temperatur etwa 1 Stde. turbiniert, abermals abgesaugt und abgepreßt. Der mit den Waschwässern vereinigte, rötlich gefärbte Sulfit-Auszug wird durch ein Papierfilter filtriert und in Pergamentschläuchen gegen strömendes Leitungswasser mindestens 72 Std'n. dialysiert.

Erweist sich der Schlauchinhalt gegenüber Lackmus neutral, so wird derselbe in einem 3 l fassenden Claisen-Kolben im Vakuum bei etwa 60° eingedampft. Die auf etwa 100 ccm eingeengte Lösung wird in einer Porzellanschale mittels eines Föns konzentriert und im Vakuum über Schwefelsäure und festem Ätzkali völlig eingedunstet. Der feste, dunkel rotbraun gefärbte Rückstand wird mit dem unter I. gewonnenen vereinigt, in einer Stöpselflasche mit 80 ccm mindestens 6-proz. wäßriger Chlordioxyd-

Lösung übergossen und bei Zimmertemperatur 48 Stdn. in diffusem Tageslicht aufbewahrt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch in einer Porzellanschale von Chlordinoxyd durch Turbinieren möglichst befreit, mittels eines Föns eingeengt und im Vakuum-Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure und festem Alkali völlig eingedunstet. Der feste, gelblich gefärbte Rückstand, mit unter Rückfluß siedendem absolutem Alkohol etwa 2—3-mal jedesmal etwa 2 Stdn. ausgezogen, zerfällt zu einer bröcklichen, weißen, alkohol-unlöslichen, leicht zerreibbaren Masse, die abfiltriert die am Aufbau des Lignins beteiligten Polysaccharide darstellt. Die so gewonnenen Polysaccharide besitzen im allgemeinen einen Aschengehalt von 5—10 %, der sich durch gewöhnliche Dialyse nur langsam und unvollkommen entfernen läßt. Für analytische Zwecke schaltet man daher die Polysaccharide zwischen Membranen aus Pergamentpapier in einen elektrischen Stromkreis ein, worauf eine wesentlich schnellere und vollständigere Reinigung der Polysaccharide von Aschebestandteilen stattfindet<sup>1)</sup>. Der Gehalt an letzteren beträgt nach der Elektro-Osmose etwa 1.5 %, größtentheils Kieselsäure.

Bemerkt sei noch, daß es mit Hilfe der Elektro-Osmose ermöglicht worden ist, das anomale Verhalten von Chlordinoxyd gegenüber Xylan<sup>2)</sup> aufzuklären. Es hat sich ergeben, daß Xylan, nach dem von uns angegebenen Verfahren dargestellt, einen Aschengehalt von 3 % besitzt, der die Ursache des Chlordinoxyd-Verbrauchs ist. Wird nämlich der Aschengehalt des Xylans durch Elektro-Osmose auf etwa 0.1 % vermindert, so erweist sich Chlordinoxyd auch Xylan gegenüber als indifferent.

0.5 g; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -HCl; 24 Stdn.

Angew. ccm $\frac{1}{10}$ -ClO <sub>2</sub>	11.19	11.19
Gef.	"	
Differenz in %		11.10
		— 0.81

In der gleichen Weise wie das Xylan verhält sich auch das Mannan<sup>3)</sup> nach der Elektro-Osmose.

B. Aus den vereinigten filtrierten alkoholischen Lösungen, die den von Chlordinoxyd angreifbaren Membranbestandteil enthalten, scheidet sich beim Erkalten noch wenig Polysaccharid aus, von dem man durch nochmaliges Filtrieren trennt.

<sup>1)</sup> Elektro-Osmose Aktiengesellschaft (Graf-Schwerin-Gesellschaft), Berlin, D. R. P. 293188; P. H. Prausnitz, Z. El. Ch. 28, 27 ff. [1922]. Über eine zweckmäßige Versuchsanordnung für das Laboratorium werden wir demnächst berichten.

<sup>2)</sup> E. Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1867 ff. [1921].

<sup>3)</sup> B. 54, 1869 [1921].

Hierauf wird die alkoholische Lösung im Vakuum bei etwa 60° Badtemperatur eingeengt und mittels Föns konzentriert. Der Rückstand wird in einer mit einem Uhrglas bedeckten Schale im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali völlig eingedunstet und alsdann unter Petroläther zerrieben. Nach Abgießen desselben hinterbleibt ein hellgelbes Pulver, das getrocknet sich in siedendem absolutem Alkohol bis auf einen geringen Rückstand von Polysacchariden löst, von denen man nach Abkühlen der alkoholischen Lösung in Eiswasser abfiltriert. Die alkoholische Lösung wird mittels Föns und hierauf im Exsiccator völlig eingedunstet und der hygrokopische Rückstand unter Petroläther gekörnt.

Nach dieser Arbeitsweise erhält man z. B. aus: 300 g Buchenholz, 105 g Lignin (bestehend aus 72 g Polysacchariden und 33 g von Chlordioxyd angreifbarem Membranbestandteil), entsprechend einer Ausbeute von 76% der gesamten Ligninmenge, die nach quantitativen Versuchen 137.7 g beträgt; vergl. S. 31.

Bei einigen Pflanzenteilen, z. B. Kiefernholz, Stroh, Pflaumensteinen, wiederholt man den zuvor geschilderten Aufschluß mit 2—4-proz. Chlordioxyd-Lösung.

Bemerkt sei noch, daß die nach dem Verfahren von R. Willstätter, L. Zechmeister und L. Kalb bereiteten Lignine sich mittels Chlordioxyds in der soeben beschriebenen Weise aufarbeiten lassen.

### C. Darstellung der Skelettsubstanz.

Die nach dem zuvor beschriebenen Chlordioxyd-Aufschluß des Holzes erhaltene Skelettsubstanz ergibt beim Lagerversuch, mit 1/5-Chlordioxyd-Lösung ausgeführt, eine Abnahme des angewandten Chlordioxyds außerhalb der analytisch zulässigen Fehlgrenze. Um vollkommen inkrustenfreie Skelettsubstanz zu erhalten, ist eine nochmalige 24-stündige Behandlung mit 0.2-proz. Chlordioxyd-Lösung und 2-proz. Natriumsulfit erforderlich. Hierauf wird zwecks Trocknung die gut abgepreßte, noch feuchte Skelettsubstanz in gewöhnlichen Alkohol eingetragen und nach dem Zerdrücken und mehrmaligen Umschütteln unter Alkohol aufbewahrt. Nach 24 Std. wird die Skelettsubstanz abermals abgesaugt, in gewöhnlichen Äther übergeführt und einen Tag unter Äther aufbewahrt. Die so behandelte Skelettsubstanz ist nach dem Trocknen im Exsiccator ein lockeres Material.

Die früher angegebene<sup>1)</sup>

quantitative Bestimmung der Skelettsubstanzen  
bzw. der Inkrusten

wird nunmehr abgeändert und unter Verwendung kleiner Druckflaschen in der soeben beschriebenen Weise ausgeführt. So ergeben sich z. B. für: Buchenholz 54.09% Skelettsubstanz und 45.91% Lignin.

Der Aufschluß wurde zweimal, zunächst mit 6-proz., alsdann mit 0.2-proz. Chlordioxyd-Lösung ausgeführt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

**3. Theodor Posner und Gottfried Pyl: Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe, II.<sup>2)</sup>: Über einen neuen, aus Indigo und Malonester entstehenden Küpenfarbstoff.**

(Eingegangen am 23. Oktober 1922.)

Vor einiger Zeit fand der eine von uns<sup>3)</sup>, daß man aus Indigo und Malonsäure-ester ein Kondensationsprodukt erhalten kann, das noch den Charakter eines Küpenfarbstoffs besitzt, aber aus der Küpe in violetttrotten, von den Indigofärbungen völlig verschiedenen Tönen anfärbt. Da man bisher nur wenige Derivate des gewöhnlichen Indigos kennt, deren Farbe von der des Indigos selbst wesentlich abweicht, schien es uns namentlich in Hinblick auf den noch wenig erforschten Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe in der Indigogruppe von Interesse, die Konstitution des neuen Kondensationsproduktes aufzuklären.

Von den andersfarbigen Derivaten des Indigos ist bisher namentlich ein Küpenfarbstoff Cibagelb 3 G von Wichtigkeit geworden, der aus Indigo und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver entsteht<sup>4)</sup>, dessen Konstitution<sup>5)</sup> aber noch nicht feststeht. Ungefähr gleichzeitig wurde ein Kondensationsprodukt erhalten, das sich durch leuchtend rote Farbe und starke Fluoreszenz auszeichnet, aber nicht mehr verküpfbar ist. Dies Lackrot Ciba B<sup>6)</sup> entsteht durch Kondensation von 2 Mol. Phenyl-essigsäurechlorid mit 1 Mol. Indigo und hat wohl zweifellos die Konstitution I. Diese Konstitution des Ciba-Lackrots wird u. a. auch dadurch bestätigt, daß der 2-Thionaphthen-2'-indol-indigo sich nur

<sup>1)</sup> E. Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1871 [1921].

<sup>2)</sup> I. Abhandlung: Posner und Aschermann, B. 53, 1925 [1920].

<sup>3)</sup> Posner, D. R. P. 281998 (C. 1913, I 409).

<sup>4)</sup> Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 259145 (C. 1913, I 1743).

<sup>5)</sup> Engi, Z. Ang. 27, 144 [1911].

<sup>6)</sup> Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 260243 (C. 1913, II 168).