

mit Eisenchlorid. Versetzt man ihre alkoholische Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, setzt ein paar Tropfen Salzsäure zu und fügt dann Eisenchloridlösung hinzu, so erfolgt beim Erwärmen tiefe Blaufärbung der Lösung, und es beginnen sich bald flache Krystallnadelchen mit metallischem Flächenreflex auszuscheiden. Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, diese Reaktion, die alle Aldehyd-Kondensationsprodukte des Hydrazons geben, aufzuklären.

Ganz besonders leicht findet die Farbstoffbildung bei dem Formaldehyd-Kondensationsprodukte statt. Wird seine schwach mit Salzsäure angesäuerte wäßrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisenchloridlösung versetzt, so erfolgt sofort tiefe Blaufärbung, und nach kurzer Zeit geseht die Flüssigkeit zu einem Brei von äußerst feinen, dunkeln Krystallnadelchen, die ebenfalls einen metallischen Flächenreflex zeigen.

239. Wm. E. Cross: Über die Entstehung von Essigsäure und Ameisensäure bei der Hydrolyse von ligninhaltigen Substanzen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 7. Mai 1910.)

Sehr viel ist über die Zusammensetzung derjenigen Pflanzenstoffe gearbeitet worden, die sich mit Phloroglucin rot und mit Anilinsulfat gelb färben, und welche man als ligninhaltige Stoffe (Cross und Bevan sprechen von Lignocellulose) zusammenfaßt. Diese Stoffe enthalten Cellulose und in der Regel auch Pentosane (d. h. Substanzen, die durch Hydrolyse Pentosen liefern), und daneben das eigentliche Lignin, dessen Rotfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure durch die Gegenwart von aromatischen Aldehyden, welche Czapek als Hadromal zusammenfaßt, verursacht werden. Über die Zusammensetzung des Lignins selbst ist wenig mehr bekannt, als daß es Methoxylgruppen besitzt (Zeisel, Benedict) und viel mehr Kohlenstoff enthält als Cellulose (Cross und Bevan, Lindsey und Tollens, J. König).

Die flüchtigen Produkte saurer Natur, welche bei der Hydrolyse von Lignin erscheinen, sind wenig oder gar nicht untersucht worden; Hr. Geh. Rat Tollens und ich glaubten deshalb, daß eine Untersuchung dieser Säuren von Interesse sein würde, und dies besonders auch in Hinsicht darauf, daß König und auch Murd-

field vermuten, daß im Lignin Acetyl- und vielleicht auch Formylgruppen vorhanden sind.

Daß Essigsäure und Ameisensäure beim Oxydieren von Lignin entstehen, ist durch die Untersuchungen von Murdfield, sowie Cross und Bevan, ferner Baly und Chorley bekannt, und seit langer Zeit wird die Entstehung von Essigsäure bei der trocknen Destillation von Holz industriell ausgebeutet (Holzessig). Diese eingreifenden Operationen zerstören jedoch das ganze Molekül der Cellulose, des Lignins usw., so daß sie nichts über die ursprüngliche Gegenwart von Säuregruppen ergeben.

Das Hauptresultat meiner Untersuchung ist der Beweis, daß Essigsäure und Ameisensäure stets bei der gelinden Hydrolyse ligninhaltiger Stoffe (bei relativ niedriger Temperatur und ohne die Gegenwart oxydierender Mittel) entstehen, daß sie aus dem Lignin selbst stammen, und daß also Lignin, ebenso wie Methoxylgruppen, immer auch Acetyl- und Formylgruppen enthält.

In meinen Untersuchungen wurden gut ausgewaschene Jute, Stroh und verholzte Pflanzensubstanzen verschiedener Art (Buchenholz, Tannenholz usw.) mit einprozentiger Schwefelsäure in einem Autoklaven erhitzt. In vielen Versuchen wurde eine Temperatur von 130° benutzt, aber spätere Versuche zeigten, daß eine Temperatur von 110° genügend ist, um die Hydrolyse zu bewirken.

Die so erhaltenen Extrakte wurden mit Calciumcarbonat neutralisiert, filtriert, im Vakuum zu kleinem Volumen eingedampft, mit Schwefelsäure wieder angesäuert und im Glycerinbade im Wasserdampfstrom destilliert. Die so erhaltenen Destillate wurden mit Natriumcarbonat neutralisiert und eingedampft. So bekam ich mit Leichtigkeit Krystalle, die aus einem Gemisch von essigsaurem und ameisensaurem Natrium bestanden. Die so erhaltenen Krystalle wurden sorgfältig untersucht. Durch Erwärmen und fraktionierte Fällung mit Silbernitrat wurde die Ameisensäure zerstört und Silberacetat gefällt, welches in den zahlreichen Analysen die zu $C_2H_3O_2Ag$ passenden Zahlen für Silber lieferte und keine höhere Fettsäure enthielt. Dies Resultat wurde mit Holz, Jute, Stroh usw. mehrfach erhalten. Die erhaltenen Mengen der Säuren liegen je nach dem Ausgangsmaterial zwischen 1.2 und 2.8%. Mit Baumwolle wurde keine Essigsäure oder Ameisensäure erhalten und mit Filtrierpapier nur Spuren. Die Cellulose selbst liefert also in der bei niedriger Temperatur ausgeführten Hydrolyse keine derartigen Säuren; auch Steinnußspäne haben nur sehr wenig Säuren gegeben.

Es hat sich ferner gezeigt, daß z. B. aus Tannenholz annähernd 4 Teile Essigsäure auf ein Teil Ameisensäure entstehen.

Durch die obigen Versuche und durch andere, mit kleinen Mengen in zugeschmolzenen Röhren ausgeführte Operationen, hat sich weiter gezeigt, daß die entstandenen flüchtigen Säuren nicht aus der Cellulose, sondern aus den im Holz usw. vorhandenen anderen Substanzen stammen, und durch Versuche mit Pektin aus Stachelbeeren und mit Holzgummi (Pentosan) ist ferner wahrscheinlich gemacht, daß es nicht die zuletzt genannten Substanzen sind, welche bei der Hydrolyse in relativ niedriger Temperatur Ameisensäure und Essigsäure liefern, sondern das eigentliche Lignin.

Das Lignin selbst enthält also Formyl- und Acetyl-Gruppen.

Die ausführliche Arbeit wird später erscheinen.

Agrikulturchemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

240. Hans Finkelstein: Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1910.)

Die Darstellung organischer Jodide mit aliphatisch gebundenem Jod wird seit Perkin und Duppa¹⁾ in der Regel so ausgeführt, daß man die entsprechenden Chloride oder Bromide in warmer alkoholischer Lösung mit Jodkalium umsetzt. Gelegentlich wurde das Jodkalium durch Jodnatrium oder Jodcalcium und der Äthylalkohol durch Methylalkohol ersetzt²⁾. Im Laufe anderer Untersuchungen fand ich nun eine Modifikation dieses Verfahrens, die sein Anwendungsbereich erweitert und bei bequemer Handhabung oft bessere Ausbeuten liefert. Sie beruht in der Verwendung von Jodnatrium mit Aceton als Lösungsmittel.

Wasserfreies Jodnatrium ist bei gewöhnlicher Temperatur in Aceton leicht löslich; man kann leicht normale (=15-prozentige) Lösungen herstellen, die unbegrenzt haltbar sind. Beim Verdunsten krystallisiert daraus das Jodnatrium mit drei Molekülen Krystallaceton.

0.4495 g Sbst. verloren im Exsiccator 0.2398 g.

$\text{NaJ}, 3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Ber. Aceton 53.70. Gef. Aceton 53.35.

Bringt man eine solche Lösung mit der Acetonlösung einer geeigneten organischen Chlor- oder Bromverbindung zusammen, so erfolgt mehr oder weniger schnell, oft momentan die Ausscheidung von

¹⁾ Ann. d. Chem. **112**, 125 [1859].

²⁾ van Romburgh, diese Berichte **16**, 392 [1883]; Henry, diese Berichte **24**, Ref. 74 [1891].