

neues ultraviolette Spektrum ein, wie teils frühere, teils noch mitzuteilende Beobachtungen ergeben haben.

Daß für die einsäurigen Salze der *p*-Diamine die *para*-chinoïden Formeln vorzuziehen sind, ist früher genügend begründet worden.

Lausanne, 15. September 1917. Org. Laborat. der Universität.

219. H. Wichelhaus und Martin Lange: Über die Bestandteile des Holzes, welche Färbungen hervorrufen.

[2. Mitteilung, aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1917.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir angegeben, daß die von V. Grafe angewendete Hydrolyse des Holzes mit Wasser bei 180° geeignet ist, Bestandteile, welche Färbungen hervorrufen, in Lösung zu bringen. Wir haben aber vorgezogen, ohne Anwendung von Druck mit überhitztem Wasserdampf zu arbeiten.

Wir benutzen eine Metall-Retorte von etwa $\frac{3}{4}$ l Inhalt, die im Ölbad auf 180–200° erhitzt wird. Der Wasserdampf durchströmt einen kleinen Überhitzer und tritt durch eine in der Nähe des Bodens der Retorte angebrachte Röhre aus, welche mit einem kräftigen Kühler verbunden ist. Das Destillat, welches zu Anfang etwas Harz enthält, ist schwach gelblich gefärbt und hat den Geruch, der bei der schwelenden Verbrennung von Holz auftritt. Bei der Destillation tritt Kohlensäure auf. Man muß sie lange fortsetzen, um die Hydrolyse so vollständig, wie möglich zu machen; schließlich wird das Holz braun und brüchig. Bei Anwendung von 1200 g Kiefern- oder Fichten-Holz in Form von Holzwole erhielten wir 98 l Flüssigkeit.

Dieses Destillat wurde durch Filtration von Harz befreit. Es enthielt wenigstens zwei verschiedene Stoffe, die, durch Destillation getrennt, verschiedene Färbungen geben. Destilliert man $\frac{2}{3}$ ab, so erhält man eine farblose Lösung, die den erwähnten Geruch hat. Sie gibt mit Phloroglucin und Salzsäure eine grünliche Fällung, die beim Stehen braun wird und noch nicht näher untersucht ist.

Das letzte Drittel des ursprünglichen Destillats wurde bis auf 3 l abgedampft und wieder filtriert. Dann entstanden mit Phloroglucin und Salzsäure kirschrote Fällungen, die der Holzfärbung vollkommen gleichen und sich weiter ebenso verhalten. Bei der Einwirkung von Phloroglucin und Salzsäure kann man zwei Phasen unterscheiden; zuerst entsteht eine orangerote Färbung, die bald in den kirschroten Farbstoff übergeht. Im allgemeinen erinnert das Verhalten an dasjenige von Aldehyden und Ketonen.

¹⁾ B. 49, 2001 [1916].

Da Versuche, den wirksamen Stoff als solchen zu gewinnen, mißlingen, benutzten wir die Hydrazonbildung, um eine für die Analyse geeignete Form zu erhalten. Phenylhydrazin und Bromphenylhydrazin erwiesen sich nicht als geeignet; mit *p*-Nitrophenylhydrazin wurden aber kristallisierende Verbindungen erhalten und zwar in folgender Weise: 2–3 g wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 50 ccm starker Salzsäure mit 250 ccm des Filtrats nach und nach vermischt. Nach anfänglicher Trübung fällt ein ziegelroter, kristallinischer Körper aus, welchem Alkohol eine mit Alkali rotviolett werdende Verbindung entzieht, während der ungelöste Teil damit blau wird. Nach Auskochen mit Alkohol wurde der unter dem Mikroskop einheitlich aussehende Rückstand analysiert. Das Ergebnis spricht für die Formel $C_{18}H_{18}O_7N_6$.

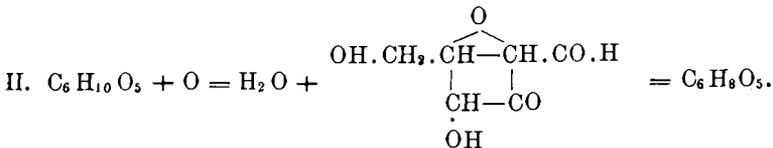
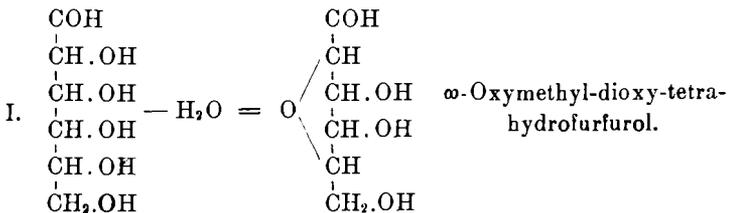
0.1546 g Sbst.: 0.2793 g CO_2 , 0.0590 g H_2O . — 0.1514 g Sbst.: 0.2776 g CO_2 , 0.0595 g H_2O — 0.1446 g Sbst.: 24.8 ccm N (25°, 765 mm). — 0.1105 g Sbst.: 19.3 ccm N (23°, 762 mm).

Ber. C 50.23, H 4.18, N 19.53.

Gef. » 49.27, 50.01, » 4.24, 4.36, » 19.26, 19.79.

Die alkohollösliche Verbindung bleibt zu untersuchen. Nimmt man an, daß die analysierte Verbindung aus 2 Mol. Nitrophenylhydrazin und 1 Mol. einer im Destillat enthaltenen Verbindung unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstanden ist, so kommt man auf die Formel $C_6H_8O_5$, welche unter anderen einem Pektin zugeschrieben wird. Im ganzen ist aber »Pektin« ein Sammelname für wenig untersuchte Stoffe, denen verschiedene Formeln gegeben wurden. Immerhin haben wir ein gerade zugängliches Pektin auf sein Verhalten gegen Phloroglucin und Salzsäure geprüft, ohne entsprechende Färbung zu beobachten.

Leichter ist $C_6H_8O_5$ von einer Hexose abzuleiten, wenn man annimmt, daß sowohl Austritt von 1 Mol. H_2O , als auch Oxydation zu einem Keton stattfindet. Zum Beispiel hat man die Bildung des Furanringes nach Formel I und diejenige des Ketons nach Formel II anzunehmen:



Dieses Keton verbindet sich dann mit 2 Mol. Nitrophenylhydrazin zu $C_{18}H_{18}O_7N_6$. Es lag also nahe, zu versuchen, von der Glucose zu dem Alkohol der Gleichung I zu kommen. Der Versuch erschien aussichtsvoll, weil durch starke Kondensation von Hexosen oder Hexosebildenden Stoffen mit Oxalsäure Fenton und Gosling¹⁾ das ω -Oxymethylfurfurol hergestellt haben. Das Produkt scheint schon beim Invertieren von Saccharose bei etwas erhöhter Temperatur in geringer Menge zu entstehen und ist im Kunsthonig enthalten. Färbungen mit Phenolen usw. sind von Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma²⁾ beschrieben worden. Erdmann und Schäfer³⁾ haben den Körper durch trockene Destillation von Cellulose erhalten. Der Alkohol der Gleichung I kann als Wasser-Additionsprodukt desselben betrachtet werden.

Wir haben daher eine größere Menge Glucose der Dampf-Destillation in demselben Apparat und unter denselben Bedingungen wie Holz unterworfen. Das Destillat war gelblich gefärbt, der Geruch etwas anders, als bei Holzdestillat. Es enthielt leicht- und schwerflüchtige Bestandteile. Die letzteren gaben mit Phloroglucin und Salzsäure einen orangeroten Niederschlag, dem des Holzdestillats ähnlich, aber etwas anders im Farbenton. Auch mit Nitrophenylhydrazin entstanden ganz ähnliche Fällungen, die noch weiter untersucht werden.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß nicht jedes Holz sich so verhält, wie Kiefer und Fichte. Gelbholz gibt keine Färbung mit Phloroglucin und Salzsäure. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß das Keton der Gleichung II zur Bildung des natürlichen Farbstoffs verbraucht ist und andere Farbstoff-Synthesen damit zu machen sind. Es wirkt nicht nur auf Phloroglucin-artige Phenole, sondern auch auf Naphthole bei Gegenwart von Salzsäure ein.

Eigentümlich tritt die Färbung mit Phloroglucin und Salzsäure bei Glucose-haltigem Holz, also bei Süßholz auf, nicht gleichmäßig, wie bei Nadelholz, sondern so, daß einzelne Teile weiß bleiben, während andere rot werden.

Weitere Versuche sind nötig, um alle diese Erscheinungen aufzuklären.

¹⁾ Soc. 75, 430.

²⁾ B. 43, 2355 [1910].

³⁾ B. 43, 2404 [1910].