

leicht zersetzt; noch viel schneller geschieht dies, wenn die Lösung alkalisch ist. Dabei werden übelriechende, mehr oder weniger dunkel gefärbte und teerige Produkte gebildet, aus denen wir keine wohldefinierten Substanzen zu isolieren vermochten.

Die Untersuchung wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.
Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule,
November 1922.

40. Karl Cederquist und Bror Holmberg: Über eine neue Verbindung aus Nadelholz-Destillaten.

(Eingegangen am 18. November 1922.)

Im letzten Sommer verarbeitete man in der Essigfabrik von Perstorp in Schonen einen rohen Holzgeist, der nach der trocknen Destillation eines aus 80% Kiefern- und 20% Fichtenholz zusammengesetzten Gemenges ohne vorherige Neutralisation des rohen Holzessigs aus letzterem abdestilliert worden war. Nach dem Abtreiben des Acetons wurde der Rückstand schwach alkalisch gemacht; als dann bei der fortgesetzten Destillation der Gehalt des Destillats an Methylalkohol auf 30% herabgesunken war, beobachtete der eine von uns (Cederquist), daß eine bräunliche, klebrige Masse von feinen Krystallnadeln sich in den Kondensatoren abzuscheiden begann. Diese Masse wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei leicht ein farbloses Öl übergetrieben wurde, welches bald zu weißen, krystallinischen Krusten erstarrte. Die so gewonnene Substanz siedete bei ca. 258° und war in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Äther, Aceton, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform und Benzol leicht löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde sie in Form 5—6 mm langer, 1—2 mm breiter, flacher, schwach glänzender, farbloser Prismen vom Schmp. 69—70° erhalten. Von diesem Präparat wurden dann 20 g von dem zweiten von uns (Holmberg) etwas näher untersucht¹⁾, wobei die empirische Formel $C_{12}H_{16}O$ festgestellt wurde. Außerdem wurde gefunden, daß der Stoff optisch inaktiv ist, und daß er Aldehyd- oder Keton-Charakter besitzt, da er mit Semicarbazid und Hydroxylamin zu reagieren vermag.

Da ein Körper der angeführten Zusammensetzung und der erwähnten Eigenschaften noch nicht beschrieben zu sein scheint,

¹⁾ Die analytischen Bestimmungen verdanke ich den HHrn. Priv.-Doz. Dr. S. Kallenberg und Stud. E. Sunesson. B. Holmberg.

so gestatten wir uns hiermit, vorläufig einiges über diese neue Verbindung aus Nadelholz-Destillaten mitzuteilen.

Die Elementaranalysen ergaben: 0.1835 g Sbst.: 0.5492 g CO₂, 0.1520 g H₂O. — 0.1868 g Sbst.: 0.5620 g CO₂, 0.1573 g H₂O. — 0.2781 g Sbst.: 0.8312 g CO₂, 0.2294 g H₂O.

C₁₃H₁₆O (176.1). Ber. C 81.76, H 9.15.

Gef. » 81.62, 82.05, 81.52, » 9.27, 9.42, 9.23.

Molekulargewichts-Bestimmungen: 0.2301 g Sbst., 9.45 g Benzol: 0.735⁰ Gefrierp.-Depr.; Mol.-Gew. 169. — 0.4218 g Sbst., 9.45 g Benzol: 1.310⁰ Gefrierp.-Depr.; Mol.-Gew. 174.

Mol.-Gew. ber. 176.1.

Bei den polarimetrischen Beobachtungen zeigten 0.3 g Sbst. in 10 ccm Alkohol und 0.5 g in 10 ccm Aceton im 1-dm-Rohr kein wahrnehmbares Drehungsvermögen.

Semicarbazon: 1 g der Verbindung wurde in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 2.55 g Soda in 5 ccm Wasser versetzt, wobei eine weiße, kristallinische Fällung entstand. Es wurde dann noch mehr Alkohol, zusammen 50 ccm, zugefügt, ohne daß eine homogene Lösung entstand. Dies war aber der Fall, als das Gemisch auf dem Wasserbad erhitzt wurde, und als dann nach kurzer Zeit die Lösung erkalten gelassen wurde, schieden sich 1.3 g weißer, flacher Nadeln oder dünner Prismen aus, welche bei 198—199⁰ schmolzen und die Zusammensetzung eines Semicarbazons der ursprünglichen Verbindung zeigten.

0.1718 g Sbst.: 26.90 ccm N (20⁰, 770 mm, über Wasser).

C₁₃H₁₉O N₃ (233.3). Ber. N 18.05. Gef. N 18.06.

Oxime: 1 g der ursprünglichen Verbindung wurde in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2.0 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 4.1 g Soda in 8 ccm Wasser versetzt. Die so erhaltene Lösung, welche am folgenden Tag noch unverändert war, wurde dann 6 Stdn. in gelindem Sieden gehalten, wonach beim Erkalten keine Krystallisation eintrat. Bei freiwilligem Eindunsten der Lösung schieden sich aber weiße Efflorescenzen ab, welche durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurden. Bei dem Erkalten bildete sich eine übersättigte Lösung, aber nach Impfen mit einer Spur der Efflorescenzen krystallisierten 0.6 g langer, flacher, nadelförmiger Prismen vom Schmp. 110—113⁰ aus, welche die Zusammensetzung eines Oxims aufwiesen:

0.2718 g Sbst.: 17.20 ccm N (17⁰, 756 mm, über Wasser).

C₁₂H₁₇ON (191.2). Ber. N 7.34. Gef. N 7.27.

Die Mutterlauge von diesen Krystallen gab bei freiwilligem Eindunsten noch 0.5 g Haare oder Nadeln, welche nach dem Um-

krystallisieren aus Alkohol bei 85—86° schmolzen und bei der Analyse ergaben:

0.2170 g Subst.: 13.30 ccm N (17°, 745 mm, über Wasser).

$C_{12}H_{17}ON$ (191.2). Ber. N 7.34. Gef. N 6.94.

Wenn auch die beiden Derivate nicht ganz rein gewesen zu sein scheinen, so dürfte es doch außer Zweifel stehen, daß die Verbindung zwei Oxime geben kann, und dementsprechend ist ihr eine in bezug auf die Carbonylgruppe unsymmetrische Struktur zuzuschreiben.

Die Verbindung $C_{12}H_{16}O$ besitzt in geschmolzenem Zustande einen schwach süßlich-aromatischen, terpenartigen Geruch. Sie löst sich nicht in Bisulfit-Lösung, scheidet aber langsam Silber aus, wenn ihre alkoholische Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt wird. In Chloroform-Lösung wird sie von Brom unter heftiger Bromwasserstoff-Entwicklung angegriffen, Oxydationsmittel wie Salpetersäure, Permanganat und Bromlauge wirken (wohl wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz) nur langsam ein; auch beim Erhitzen mit Alkalien wird sie verändert, aber in keinem Falle wurden bis jetzt in glatter Weise wohlcharakterisierte Produkte erhalten. Die Untersuchung wird indessen fortgesetzt in dem Maße, wie mehr Material beschafft werden kann.

Essigfabrik Perstorp und Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Stockholm, November 1922.

41. Peter Klason: III. Beitrag zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins.

(Eingegangen am 30. Oktober 1922.)

I. Analytische Untersuchungen über Acrylsäure-Lignin (β -Lignin).

In einem vorhergehenden Aufsatz¹⁾ habe ich erwähnt, daß nach vollständiger Ausfällung von Acrolein-Lignin mit einem β -Naphthylamin-Salz die Mutterlauge eine Säure enthielt, die gleichzeitig eine Sulfonsäure und eine Carbonsäure war und eine geringere Menge Methoxyl als das Acrolein-Lignin aufwies. Diese Säure wurde nun auf folgende Weise dargestellt: Aus 3 l frischer Ablauge wurde die α -Lignosulfonsäure eben mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid ausgefällt. Hierzu wurden etwa 60 g des Salzes

¹⁾ B. 53, 1864 [1920].