

Präp. I: 0.1764 g, 0.2170 g Sbst.: 0.2799 g, 0.3443 g CO₂, 0.1047 g, 0.1272 g H₂O. —
Präp. II: 0.1963 g, 0.1937 g Sbst.: 0.3097 g, 0.3068 g CO₂, 0.1145 g, 0.1124 g H₂O.

C₁₈H₃₂O₁₆. Ber. C 42.84,

H 6.40.

Gef. „ I. 43.27, 43.27, II. 43.03, 43.20, „ I. 6.64, 6.56, II. 6.53, 6.49.

Kryoskop. Molekulargew.-Best.: Präp. I, Frakt. a: 0.2182 g, dazu Frakt. b: 0.4969 g, 0.7175 g Sbst. in 13.55 g Wasser: Δ = 0.061⁰, 0.138⁰, 0.191⁰. — Präp. II: 0.2579 g, 0.5128 g Sbst. in 14.35 g Wasser: Δ = 0.073⁰, 0.1405⁰.

Mol.-Gew. Ber. 504. Mol.-Gew. Gef. I. 488, 492, 513. II. 456, 471.

Spez. Drehung. Keine Mutarotation.

Präp. I: [α]_D = +21.2⁰ (c = 0.6), +21.3⁰ (c = 1.0). Präp. III (H. Citrin)
[α]_D = +21.9⁰ (c = 1.5), +21.8⁰ (c = 2.5).

Reduktionsvermögen. Unter den Bedingungen von Bertrand lieferte 1 mg Sbst. folgende Mengen (mg) Cu: Präp. I, Fraktion a: 0.82, Fraktion b: 0.83. — Präp. III (H. Citrin): 0.83, 0.82.

München und Pécs.

113. Arnim Hillmer und Erich Hellriegel: Über den Coniferylaldehyd. (Bemerkung zu der Mitteilung von H. Pauly und K. Feuerstein: Hadromal, Lignin und Coniferyl- aldehyd, dessen Darstellung und Nachweis¹⁾).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem]

(Eingegangen am 12. Februar 1929.)

Im Anschluß an Absorptionsversuche im Ultraviolett, die zum Vergleich von Lignin mit Stoffen bekannter Konstitution, wie Coniferin, Iso-eugenol, Vanillin und einer Reihe anderer verwandter Substanzen, angestellt wurden²⁾, erschien auch das Studium des Coniferylaldehyds notwendig. Als zu seiner Darstellung nach der Vorschrift von H. Pauly und K. Wäscher³⁾ gearbeitet wurde, ergab sich, daß sie nicht zum Ziele führte, und daß verschiedene Daten über das Zwischenprodukt Methoxymethyl-coniferylaldehyd von unserem Befund stark abwichen. Demgegenüber steht die Mitteilung von H. Pauly und K. Feuerstein¹⁾ in erfreulicher Übereinstimmung mit den von uns gewonnenen Versuchs-Ergebnissen. Dies gilt nicht nur für die Konstanten des Methoxymethyl-coniferylaldehyds und des Coniferylaldehyds selbst, sondern auch für die Methode zu seiner Herstellung, wie aus der Tabelle auf S. 726 hervorgeht:

Die Farbe der Lösungen des Coniferylaldehyds ist in den verschiedenen Medien verschieden, und zwar: in Wasser, niedrigen Alkoholen, Glykol, Glycerin gelb, in Isoamylalkohol, Benzylalkohol, Pyridin sehr schwach gelb, in Äther, Aceton, Methyl-äthyl-keton, Hexan, Tetrachlor-methan, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol farblos. Eine gelbe methylalkoholische Lösung wird auf Zusatz von Äther entfärbt. Bei einer verdünnten wäßrigen Lösung wurde nach mehrtägigem Stehen Entfärbung beobachtet.

¹⁾ B. 62, 297 [1929].

²⁾ R. O. Herzog und A. Hillmer, B. 60, 365 [1927]; Ztschr. physiol. Chem. 168, 117 [1927].

³⁾ B. 56, 603 [1923].

	Pauly-Wäscher	Pauly-Feuerstein	Hillmer-Hellriegel
Methoxymethyl-coniferylaldehyd.			
Schmelzpunkt	77—78°	—	80.5—81.5°
Siedepunkt .	(4 mm) 165—167°	(3 mm) 182—184°	(3 mm) 179—183°
Löslichkeit in heiß. Petrol-äther	1 : 2	—	sehr schwer löslich
Löslichkeit in heiß. Hexan	—	—	leichter löslich, beim Abkühlen fast weiße Nadeln bis zu 10 mm Länge
Coniferylaldehyd.			
Schmelzpunkt	82.5°	82.5°	82.5°
Kondensation von Methoxymethyl-vanillin mit Acetaldehyd zu Methoxymethyl-coniferylaldehyd.			
Temperatur	70°	66—68°	65—68°
Dauer	42 Stdn.	10 Stdn.	3 Stdn.
Lösungsmittel	wäbr. Alkohol	{ 110 ccm Methylalkohol 170 „ Wasser	{ 100 ccm Äthylalkohol 500 „ Wasser
Kondensat.-Mittel . . .	5-proz. Kalilauge	5-proz. Kalilauge	n_{10} -Kalilauge
Reaktion . . .	—	gegen Lackmus rein blau	gegen Phenol-phthalein rot
Acetaldehyd	86 ccm 0.6-proz.	120 ccm 6-proz.	2—3-faches der berechn. Menge als Gas im N_2 -Strom eingeleitet
Farbe	—	goldgelb bis orangerot	goldgelb bis orangerot
Destillation:	—	—	—
Reinprodukt	—	(3 mm) 182—184°	(3 mm) 179—183°

Der Coniferylaldehyd kann demnach als Indicator dienen. Der Umschlagspunkt einer alkalischen gelbgefärbten Lösung nach farblos auf Zusatz von Säuren ist sehr scharf. Eine mit einer Spur Aldehyd versetzte n_{100} -Salzsäure-Lösung schlägt in der Gegend des Neutralpunktes nach Zusatz von n_{100} -Natronlauge mit einer Genauigkeit von < 2 Tropfen Lauge um. Das Auftreten der gelben Farbe ist ebenso deutlich erkennbar wie das der Rosafärbung bei Anwendung von Phenol-phthalein. Durch Interpolation aus den für verschiedene gebräuchliche Indicatoren geltenden p_H -Werten beim Umschlagspunkt wurde für Coniferylaldehyd ein p_H von 7.6 ermittelt (Phenol-phthalein 7.8; Methylrot 6.4; Methylorange 4.4).

Das Absorptionsspektrum des Coniferylaldehyds im Ultraviolett wie das seines Methoxymethyläthers ist, wie zu erwarten, von dem des Vanillins deutlich verschieden. Da es noch in sehr verdünnter Lösung ($\frac{1}{10000}$ -molar) eine Unterscheidung beider Aldehyde ermöglicht, ist diese optische Methode dem von Pauly und Feuerstein¹⁾ angegebenen Benzidin-Reagens mindestens gleichwertig.

Das Maximum der Absorption liegt beim Coniferylaldehyd bei einer Wellenlänge $\lambda = 321$ und 301μ , beim Methoxymethyl-coniferylaldehyd bei $\lambda = 312$ und 292μ , beim Vanillin bei $\lambda = 303$ und 282μ . Die sehr charakteristischen Absorptionsminima dieser drei Körper liegen

je bei $\lambda = 262, 257$ und $248 \text{ m}\mu$. Die Extinktionswerte ϵ betragen beim Coniferylaldehyd und seinem Methoxymethyläther im mittleren Ultraviolett etwa das Dreifache derjenigen des Vanillins.

In Bezug auf das Absorptionsspektrum des Lignins seien diese kurzen Angaben noch durch die Bemerkung ergänzt, daß das Lignin-Spektrum, wie früher mitgeteilt⁴⁾, dem des Coniferylalkohols und einiger seiner Derivate ähnelt, nicht jedoch, wie aus dem Angeführten hervorgeht, dem des Coniferylaldehyds.

Wir haben uns weiter mit dem Studium der Polymerisation des Coniferylaldehyds und der Einwirkung von Sonnen- und ultraviolettem Licht auf ihn beschäftigt.

Über die Ergebnisse der hier angedeuteten Untersuchungen wird noch ausführlich berichtet werden.

114. Friedrich L. Hahn: Der Potentialgang bei Säure-Alkali-Titrationen und die Bestimmung von Reaktionskonstanten.

(Eingegangen am 29. Januar 1929.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ wurde nachgewiesen, daß man bei potentiometrischen Titrierungen den Endpunkt auf Bruchteile eines Reagens-Zusatzes genau festlegen kann, und daß überdies die Größe der Potential-schritte am Umschlag Schlüsse auf die Äquivalenzkonzentration an freiem Reagens, also auf die Gleichgewichtskonstante der Titrierreaktion, ermöglicht. Hieraus hat sich ein Verfahren zur Bestimmung derartiger Konstanten entwickelt, das alle seither bekannten an Genauigkeit der Ergebnisse erreicht, an Einfachheit der Ausführung weit übertrifft. Vorzüglich anwendbar ist es zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen; es erfordert zu seiner Durchführung nur etwa die gleiche Zeit und Mühe, wie eine Molekulargewichts-Bestimmung. Deshalb erscheint es durchaus möglich, diese Konstanten künftig allgemein zur Kennzeichnung organischer Stoffe heranzuziehen. Ebenso sind systematische Untersuchungen über die Veränderung dieser Konstanten durch bestimmte Substituenten jetzt leicht durchführbar geworden; um nur ein Beispiel zu erwähnen: die Bestimmung der Stärke von Carboxyl- und Phenol-gruppe in einer Oxy-benzoesäure läßt sich in einem Meßgang mühelos durchführen. Es erscheint deshalb angebracht, über die Grundlagen des Verfahrens hier kurz zu berichten.

Bei der potentiometrischen Analyse wird bekanntlich das Reagens in einzelnen Anteilen zugegeben und nach jedem Reagens-Zusatz, also an einer Reihe von Maßpunkten, das Potential einer in die Lösung tauchenden Elektrode gemessen. Die Größe der zwischen zwei Maßpunkten eintretenden Potential-Änderung, Potential-Schritt genannt, nimmt erst zu und nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes wieder ab (alle Reagens-Zusätze seien gleich groß). Um die Lage des Äquivalenzpunktes innerhalb des Um-

⁴⁾ R. O. Herzog und A. Hillmer, l. c.

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **127**, 1 [1927], **133**, 390 [1928].