

ζ -Amino-*n*-heptylsäure und Nitrosylbromid.

Bei der Behandlung von ζ -Amino-heptylsäure mit Nitrosylbromid wird die Säure nicht verändert; aus dem Reaktionsgemisch kann durch Benzoylieren in einer Ausbeute von 67% die *N*-Benzoyl- ζ -amino-heptylsäure gewonnen werden.

Die Versuche wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.

340. W. Fuchs: Über den Aufschluß des Lignins mit methylglykolischer Salzsäure¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-Forschung in Mülheim-Ruhr.]
Eingegangen am 4. Juli 1929.)

Wenn man acetyliertes Fichtenholz²⁾ mit $n/5$ -methanolischer Salzsäure in der Bombe 75 Stdn. auf 125° erhitzt³⁾, findet ein Aufschluß statt; die Acetyl-cellulose geht, entsprechend den Angaben von Irvine und Hirst⁴⁾, völlig, das Acetylo-lignin zu einem großen Teil in Lösung. Es wurde nun vermutet, daß eine partiell methylierte Hydroxylverbindung vom Siedepunkt etwa 125° ein besonders geeignetes Medium für den sauren Aufschluß der partiell methylierten Hydroxylverbindung Lignin sein könnte. Eine solche Verbindung ist der bei etwa 125° siedende Monomethyläther des Glykols, der seit einiger Zeit unter dem Namen „Methyl-glykol“ käuflich ist.

Wenn man Salzsäure-Lignin aus Fichtenholz mit $n/10$ -methylglykolischer Salzsäure unter Rückfluß kocht, so quillt es bald nach Siedebeginn sehr auf, und nach etwa 30 Min. langem Kochen ist die Hauptmenge in Lösung gebracht. Diese Lösung ist dunkel, viscos und schlecht filtrierbar. Kocht man aber einige Stunden, dann kann man verhältnismäßig gut filtrieren.

Ebenso leicht wie Willstätter-Lignin⁵⁾ löst sich auch aus diesem bereitetes acetyliertes Lignin⁶⁾, sowie methyliertes Lignin⁷⁾ in der siedenden $n/10$ -methylglykolischen Salzsäure auf; fast ebenso leicht löst sich ferner das im gewöhnlichen oder im methylierten⁷⁾ Fichtenholz enthaltene Lignin. Cellulose wird von der verwendeten methylglykolischen Salzsäure kaum angegriffen. Merklich schwerer läßt sich das acetylierte Fichtenholz aufschließen; in diesem Falle wird auch die Acetyl-cellulose allmählich aufgelöst; doch dauert es fast 24 Stdn. und erfordert die Anwesenheit von Wasser, bis Menge und Lignin-Gehalt des Rückstandes nicht mehr beträchtlich sind. Die aus Acetyl-lignin und Acetyl-holz durch den Aufschluß erhältlichen Lignin-Präparate besitzen übrigens keine Acetylgruppen mehr.

Wenn man die beim Aufschluß des Salzsäure-Lignins erhältliche methylglykolische Lösung filtriert und mit Wasser im Überschuß versetzt, so fällt

¹⁾ 11. Mitteilung zur Lignin-Chemie; 10. Mittel. vergl. B. 62, 1691 [1929].

²⁾ W. Fuchs, B. 61, 948 [1928].

³⁾ W. Fuchs, B. 61, 951 [1928].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 121, 1589 [1922].

⁵⁾ R. Willstätter und L. Kalb, B. 55, 2460 [1922].

⁶⁾ Über dieses Präparat wird Näheres noch mitgeteilt.

⁷⁾ W. Fuchs und O. Horn, B. 62, 1691 [1929].

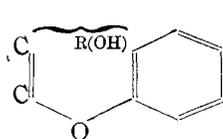
ein gelbliches Produkt aus, dessen Menge 75% vom Ausgangsmaterial beträgt. Das Präparat ist gut löslich in Methyl-glykol, Pyridin und Eisessig, weniger gut in anderen organ. Lösungsmitteln; es ist ferner löslich in verd. Alkalien, aber nicht in Sodalösung oder Ammoniak. Der Methoxylgehalt des Präparates beträgt 21% gegen 14% vor dem Aufschluß. Demnach ist beim Aufschluß Methyl-glykol ins Lignin-Molekül eingetreten.

Wenn man nun dieses alkali-lösliche Methylglykol-Derivat des Lignins mit einer ätherischen Lösung von Diazo-methan behandelt, so erhält man ein Produkt mit 26.5% Methoxyl; und dieses ist in Alkali auch beim Kochen unlöslich. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß das Methyl-glykol-Derivat des Lignins eine oder mehrere phenolische Hydroxylgruppen enthält, so zwar, daß auf jedes eingetretene Methyl-glykol-Molekül eine freie Phenolgruppe kommt und das Mindest-Molekulargewicht des Lignins etwa 400 betragen muß.

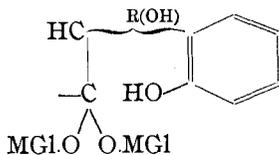
Nun hat es sich ergeben, daß das Lignin sowohl als ursprüngliches (genuines) Lignin im Fichtenholz, wie auch im isolierten Zustande als Salzsäure-Lignin mit Diazo-methan methyliert werden kann⁸⁾, und zwar ist es speziell im Falle des genuinen Lignins unverkennbar, daß hier eine freie, höchstwahrscheinlich phenolische Hydroxylgruppe in einem Moleküle von etwa 800 vorhanden ist; bei der Behandlung mit Diazo-methan wird diese OH-Gruppe in die OCH₃-Gruppe verwandelt. Auch dieses aus methyliertem Holz bereitete Monomethyl-lignin von W. Fuchs und O. Horn löst sich nun, wie bereits kurz erwähnt, in der kochenden methyl-glykolischen Salzsäure auf. Das entstehende Präparat ist löslich in Methyl-glykol, Pyridin, Eisessig, Alkali, unlöslich in Soda und Ammoniak. Der Methoxylgehalt beträgt 22.8%. Hieraus folgt, daß durch den Aufschluß mit Methyl-glykol auf je 2 eingetretene Methyl-glykol-Reste eine mit Diazo-methan methylierbare freie Hydroxylgruppe neu entstanden sein muß.

Auch dieses Methyl-glykol-Derivat des Monomethyl-lignins läßt sich mit ätherischer Diazo-methan-Lösung weiter methylieren. Das Produkt ist dem aus dem Methyl-glykol-Derivat des Lignins erhältlichen Methyläther zum Verwechseln ähnlich; insbesondere ist es unlöslich in Alkali, auch durch Kochen mit Alkali nicht verseifbar; die Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln ist die gleiche; der Methoxylgehalt beträgt 25.8%.

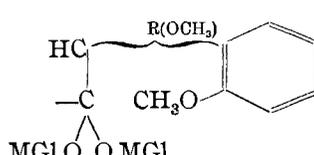
Es liegt nahe, zwischen dem Eintritt von zwei Methyl-glykol-Resten und dem Neuauftreten einer freien, mit Diazo-methan methylierbaren, sauren OH-Gruppe, die von der bereits vorhandenen gleichartigen OH-Gruppe wohl unterschieden werden kann, einen Zusammenhang zu vermuten. Die Überlegung zeigt, daß im Lignin höchstwahrscheinlich die Atomgruppierung I enthalten ist, die bei der Reaktion mit Methyl-glykol in II und weiterhin bei der Methylierung in III übergeht. (MG1 = CH₃O.CH₂.CH₂-).



I.



II.



III.

⁸⁾ Isoliertes Lignin ist bereits von K. Freudenberg und Harder, A. 448, 121 [1926], mit Diazo-methan methyliert worden; dieser Hinweis unterblieb in der vorigen Abhandlung durch Versehen.

Demnach ist Fichten-Lignin als „Lignol-oxyd“, das Aufschlußprodukt als Methyl-glykol-acetal eines Oxo-lignin-diols zu bezeichnen. Über das Radikal R, über die Gliederzahl des Heterocyclus, sowie über die völlige Valenz-Absättigung der C-Atome in der dargestellten Atomgruppierung (durch Radikale, Sauerstoff-Funktionen oder Wasserstoff) ließe sich manches sagen. Doch mag es hier unterbleiben, da die Möglichkeit näher rückt, eine experimentell begründete Konstitutions-Formel des Fichten-Lignins aufzustellen.

Fragt man nach Analogien der von I nach II führenden Reaktion, so kann vielleicht nur auf gewisse Fälle in der Furan-Gruppe⁹⁾ hingewiesen werden. Allein diese Analogien lassen in einem wichtigen Punkte im Stich, da es sich bei ihnen wohl um Ringsprengung eines Heterocyclus und Acetalisierung, aber nicht um das Neuauftreten einer sauren OH-Gruppe handelt.

Die Formel II läßt fordern, daß eine „Umacetalung“ der Methyl-glykol-Gruppen oder eine Rückbildung von I aus II möglich sein müsse. In der Tat geht II beim Kochen mit Methanol zum Teil in Lösung; in dieser ist neben dem gelösten Anteil Methyl-glykol nachzuweisen. Die Hauptmenge von II verändert sich bei dem Versuch aber derart, daß sie die Löslichkeit in Alkali und organ. Lösungsmitteln verliert; bei neuerlichem Kochen mit methyl-glykolischer Salzsäure geht jedoch dieses mit I möglicherweise völlig identische Produkt glatt und ohne Rückstand wieder in leicht filtrierbare Lösung.

Der eben erwähnte Versuch hat vermutlich in mehr als einer Beziehung Wichtigkeit für die Kenntnis des sogenannten „Primär-Lignins“¹⁰⁾ oder „löslichen Lignins“¹¹⁾. Auch ist eine Deutung der Konstitution des Phenol-Lignins¹⁰⁾ analog Formel II möglich geworden. Da mancherlei Untersuchungen und Betrachtungen bis in die letzte Zeit¹²⁾ ohne Kenntnis der nunmehr wahrscheinlichsten Möglichkeit gerade diesem Präparat galten, wird auf die Sache experimentell zurückgekommen. Auch E. Hägglund¹³⁾ Amyl- und Butyl-lignin gehören wohl hierher.

Es sei hier noch auf die Frage der Molekulargröße des Lignins kurz eingegangen. Auf Grund der Resultate der vorliegenden Arbeit ergibt sich folgende Tabelle:

Tabelle 1.

Nr.	Präparat	Methoxylgruppen		Molekulargewicht	
		%	Zahl	des Präparats	des zugrundeliegend. Lignins
1	Lignin nach Willstätter ..	14.8	4	826	826
2	Methyl-glykol-Derivat von 1	21.0	6	885	765
3	Präparat 2, methyliert	26.5	8	936	790
4	Lignin nach Kalb-Lieser ..	15.4	4	805	805
5	Methyl-lignin aus Methyl-holz	19.7	5	787	773
6	Methyl-glykol-Derivat von 5.	22.8	7	952	834
7	Präparat 6, methyliert	25.8	8	961	815

⁹⁾ vergl. Meyer-Jacobson, II 3, 48—49 [1920].

¹⁰⁾ Literatur bis 1926 bei W. Fuchs, Chemie des Lignins, Berlin, Springer 1926.

¹¹⁾ A. Friedrich, Ztschr. physiol. Chem. 168, 50 [1927].

¹²⁾ E. Wedekind und J. R. Katz, B. 62, 1172 [1929].

¹³⁾ E. Hägglund und H. Urban, Cellulose-Chemie 9, 49 [1928].

Aus der Zusammenstellung ergibt sich als Mittelwert 802 ($\pm 5\%$). Die erste Zeile der Tabelle enthält zumindest eine willkürliche Annahme, allein diese (Zahl der Methoxygruppen!) wird offenbar durch den weiteren Inhalt der Tabelle gestützt, und die Übereinstimmung der letzten Spalte ist über Erwarten gut.

Allein schon die Beobachtung, daß der Aufschluß von einer Quellung eingeleitet und von einem Viscositäts-Abfall begleitet ist, mahnt zur Vorsicht. Es kann hier auch nicht gut auf das ganze Problem der hochmolekularen Verbindungen eingegangen werden. Doch ist folgendes zu sagen: Die „hochmolekularen“ Naturprodukte verhalten sich bald so, daß man stöchiometrisch zur Annahme verhältnismäßig niedriger Molekulargewichte gedrängt wird, bald so, daß man sie als Gebilde betrachten muß, für welche eine (z. B. ketten-artige) Verknüpfung zahlreicher einfacher und gleichartiger Bausteine kennzeichnend ist. Man hat sich gescheut, Zerfall und Wiederezusammentritt beim Lösen bzw. Fällen der „Hochmolekularen“ anzunehmen. Gerade dies halte ich für sehr wahrscheinlich. Ähnlich wie ein Salz in Ionen zerfällt, nehme ich an, daß hochmolekulare Verbindungen in „Reaktale“ zerfallen können. „Reaktal“ ist als neuer Begriff für Beschreibung und Rechnung gedacht. Unter einem solchen wird eine zweiwertige Atomgruppierung verstanden, die sich vom Molekül durch ihren ungesättigten Charakter, vom Ion durch elektrische Neutralität (sehr wahrscheinlich ähnlich Zwitter-Ionen!) unterscheidet. Scheinbar widerspruchsvolle Tatsachen lassen sich demnach einheitlich so verstehen, daß die stöchiometrischen Moleküle bzw. Bausteine der hochmolekularen Naturstoffe alle Eigenschaften kleiner Moleküle besitzen, daneben aber weitere, die ihre besondere Eigenart bedingen. Als allgemeinste Beziehungen können die Formeln gelten:

$$1) M = n \cdot r \quad 2) M = K \cdot r^n.$$

Formel 1) bedeutet die Definition des unzerfallenen Moleküls, Formel 2) bezieht sich auf das in Lösung völlig dissoziierte Molekül, M , welches von n Reaktalen r aufgebaut ist. Das scheinbare Molekulargewicht M_s in aktuellen Lösungsbereichen hängt von einer Zerfallskonstanten ab, die eine Funktion der Konzentration c und irgendwelcher Eigenschaften des Lösungsmittels L , andererseits ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß Lignin mit Methyl-glykol bei Gegenwart von Salzsäure derart reagiert, daß unter Aufspaltung eines gemischt-aromatischen Heterocyclus und intermediärer Bildung eines Oxo-oxy-lignins das Methyl-glykolal des letzteren entsteht. Die Umkehrung der Reaktion ist möglich. Durch das Studium der Methylierung des Lignin-Derivates einerseits, der Umsetzung des methylierten ursprünglichen Lignins mit Methyl-glykol und anschließender Methylierung andererseits folgt, daß auf je zwei eingetretene Methyl-glykol-Reste eine phenolische Hydroxylgruppe neu entstanden ist. Das stöchiometrisch zu erschließende Molekulargewicht des Lignins von rund 800 wird als Gewicht des „Reaktals“ definiert. Der Begriff des Reaktals wird kurz und vorläufig gekennzeichnet; die Gültigkeit für die hochmolekularen Naturprodukte überhaupt erscheint möglich.

Zum Schluß dürfte es passend sein, auf die durch die Industrie des Glykols¹⁴⁾ seit kurzem bequem zugänglich gewordenen Verbindungen hin-

¹⁴⁾ Über diese Industrie, die besonders in Amerika einen großen Aufschwung zu verzeichnen hat, vergl. H. Schrader, Ztschr. angew. Chem. **42**, 541 [1929].

zuweisen, da diese beträchtliche experimentelle Möglichkeiten eröffnen. Methyl-glykol kann in der Zucker- und Polysaccharid-Chemie, in der Chemie des Lignins, der Huminsäuren und Kohlen, in der Chemie heterocyclischer und aromatischer Verbindungen angewendet werden, und zwar bei wohl erkennbaren, sehr verschiedenartigen Aufgaben. Ähnliches gilt für andere Glykol-Derivate, von denen bisher im wissenschaftlichen Laboratorium anscheinend nur das Dioxan gelegentlich spezifisch verwendet wurde¹⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

I. Vorversuche.

Tabelle 2.

Nr.	Material	Säure-Zusatz	Rückstand	Aus der Lösung durch Wasser fällbar
1	Lignin	keiner	3.8	0.2
2	Acetyl-lignin	keiner	3.6	0.3
3	Lignin	1 ccm konz. HCl	0.2	3.2
4	Holz	1 „ „ „	2.5	0.8
5	Cellulose	1 „ „ „	Hauptmenge	Spur
6	Acetyl-lignin	1 „ „ „	0.2	3.0
7	Acetyl-holz	1 „ „ „	0.5	0.8
8	Acetyl-cellulose	1 „ „ „	1.0	Spur
9	Lignin	0.5 g Borsäure	Hauptmenge	Spur
10	Lignin	0.5 g Oxalsäure	„	„
11	Lignin	0.5 g Eisessig	„	„
12	Lignin	0.3 g HCl, trocken	Spur	Hauptmenge

Alle Versuche der Tabelle 2 beziehen sich auf Fichtenholz, sowie auf daraus hergestellte Präparate. Das verwendete Methyl-glykol war von der I.-G. Farbenindustrie bezogen; es siedete fast vollständig von 123—125°. Die Substanzen wurden unter Rückfluß in Rundkölbchen im Sandbade erhitzt; und zwar wurden bei den Versuchen 1—12 stets je 4 g Sbst. und 60 ccm Methyl-glykol verwendet und 24 Stdn. gekocht.

Wie aus Versuch 1 und 2 ersichtlich, löst Methyl-glykol ohne Säure-Zusatz nur sehr geringe Mengen Lignin. Die Versuche 3—8 zeigen, daß Lignin in den verschiedensten Formen durch 24-stdg. Kochen mit der 15-fachen Menge Methyl-glykol, welches etwa 0.6% Salzsäure und 1.5% Wasser enthält, in Lösung gebracht wird. Die Versuche 9—11 beweisen, daß die Salzsäure durch Borsäure, Oxalsäure und Eisessig nicht ersetzt werden kann. Versuch 12 zeigt, daß zur Auflösung von freiem Lignin Wasser-Zusatz nicht unerlässlich ist.

Folgende Einzelheiten seien noch erwähnt: Bei Versuch 4 war der Lignin-Gehalt des Rückstandes etwa 3%, bei Versuch 7 etwa 9%. Bei den Versuchen 6 und 7 waren die erhaltenen Fällungen praktisch acetyl-frei. Ganz wie Fichtenholz verhielt sich auch das mit Diazo-methan methylierte Holz (Versuch 13).

¹⁵⁾ vergl. z. B. W. Schlenk und W. Schlenk jun., B. 62, 920 [1929].

2. Versuche zur Abgrenzung der Bedingungen des Aufschlusses von Salzsäure-Lignin.

Die Versuche der nachfolgenden Tabelle 3 beziehen sich ausschließlich auf Salzsäure-Lignin und auf Verwendung methyl-glykolischer Salzsäure. Letztere wurde bereitet, indem trockner Chlorwasserstoff in destilliertes Methyl-glykol eingeleitet wurde; der Gehalt der Lösung wurde durch Titration festgestellt, die Lösung nach Bedarf passend mit Methyl-glykol verdünnt. Zu jedem Versuch wurden 4 g Lignin verwendet; die Versuche wurden in Serie angesetzt und dabei immer eine Bedingung variiert.

Tabelle 3.

Nr.	Methyl-glykol	% Salzsäure	Kochdauer	Rückstand
14	60 ccm	0.4	30 Min.	0.5 g
15	60 „	0.4	1 Stde.	0.3 g
16	60 „	0.4	2 Stdn.	0.2 g
17	60 „	0.4	3 „	0.2 g
18	60 „	0.4	4 „	0.2 g
19	60 „	0.4	24 „	0.2 g
20	50 ccm	0.4	4 Stdn.	0.2 g
21	40 „	0.4	4 „	0.2 g
22	30 „	0.4	4 „	0.2 g
23	20 „	0.4	4 „	0.5 g
24	60 ccm	0.3	4 Stdn.	0.2 g
25	60 „	0.2	4 „	0.5 g
26	60 „	0.1	4 „	2.5 g

Bei allen Versuchen wurde kurz nach Siedebeginn mehrmals mit einem Glasstab umgerührt; das unangenehme Anbacken von Substanz war so meist zu vermeiden. Die Versuche Nr. 14, 15, 25 und 26 filtrierten sehr schlecht; dagegen verhielten sich die Versuche 18, 19, 20 und 23 annähernd gleich; auch in diesen Fällen dauerten Filtration und kurzes Auswaschen einige Stunden. Bei den Versuchen 21 und 22 war das Quellen des Materials bald nach Siedebeginn besonders deutlich; die hier vorübergehend dick werdende Lösung verflüssigte sich aber doch bei fortgesetztem Kochen genügend.

Bei einem weiteren Versuche (Nr. 27) wurden 4 g Lignin mit 60 ccm der 0.4-proz. methyl-glykolischen Salzsäure 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Auch unter diesen Umständen erfolgte Lösung des Lignins; der ungelöste Rückstand betrug 0.5 g, doch war die Filtration außerordentlich langwierig.

3. Versuche zur Aufklärung des Aufschluß-Mechanismus.

Versuch Nr. 28: 15 g Lignin wurden mit 180 ccm $n/_{10}$ -methyl-glykolischer Salzsäure 3 Stdn. gekocht. Zu Beginn des Versuches wurde mehrmals mit einem Glasstab aufgerührt und durchgeschüttelt. Es wurde heiß filtriert, ausgewaschen — Rückstand unter 1 g — und mit der 3-fachen Menge Wasser ausgefällt. Die Fällung wurde auf gehärtetem Filter gesammelt, dann auf eine Nutsche gebracht und unter scharfem Absaugen chlor-frei gewaschen. Ausbeute 11 g. Das goldgelbe Filtrat wurde auf 1 l aufgefüllt; 50 ccm enthielten 0.1166 g Substanz. Dieser Trockenrückstand im Filtrat wurde noch nicht genauer untersucht.

Versuch Nr. 29: 15 g Lignin, 180 ccm Methyl-glykol und 3.75 ccm konz. Salzsäure wurden wie oben in Arbeit genommen. In diesem Falle ging die Filtration bei der Aufarbeitung bedeutend rascher vor sich als bei Nr. 28; sonst bestand kein wesentlicher Unterschied.

Bei beiden Versuchen war die mit Wasser erhaltene Fällung ein hellgelbes, amorphes Präparat von angenehmem, an Vanillin erinnerndem Geruch. Es ist spielend und völlig löslich in kaltem Pyridin, Eisessig, Methyl-glykol, fast völlig löslich in warmem Chloroform; in warmem Aceton und Alkohol löst sich ein kleiner Teil, während die Hauptmenge ungelöst bleibt; in Äther und Benzol ist es unlöslich. In verd. Alkali ist die Substanz löslich, in Soda und Ammoniak nicht. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie eine deutliche, mit Phloroglucin-Salzsäure nur eine sehr schwache Violettfärbung. Fehlings Lösung wird nicht reduziert; in organischen Lösungsmitteln angreifende Oxydationsmittel hellen die an sich recht dunklen Lösungen ohne großen Materialverlust sehr auf; hierbei entstehen u. a. geringe Mengen äther-löslicher Substanz mit violetter Eisenchlorid-Reaktion.

Nr. 28: 0.2889 g Sbst.: 0.4556 g AgJ. — Nr. 29: 0.2239 g Sbst.: 0.3569 g AgJ (Zeisel). — Gef. 20.84, 21.06 % OCH_3 .

Den gleichen Methoxylgehalt haben auch die aus acetyliertem Lignin entstehenden acetyl-freien Präparate.

Versuch Nr. 30: 4 g Methyl-lignin aus methyliertem Holz werden mit 60 ccm $n/_{10}$ -methyl-glykolischer Salzsäure 4 Stdn. gekocht. Aufarbeitung wie bei Versuch Nr. 28. Die Ausbeute ist den bei den vorhergehenden Versuchen gewonnenen Präparaten in jeder Hinsicht sehr ähnlich.

0.2955 g Sbst.: 0.5100 g AgJ (Zeisel). — Gef. 22.80 % OCH_3 .

Versuch Nr. 31: Einige Gramm der Ausbeute von Versuch Nr. 28 wurden mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung übergossen und mehrere Tage stehen gelassen. Die schließlich noch überschüssiges Diazo-methan enthaltende Lösung wurde abgegossen, das Präparat mit Äther gut ausgewaschen, nachher über aktiver Kohle und P_2O_5 bei 56° und 14 mm getrocknet.

Versuch Nr. 32: 1 g der Ausbeute von Versuch Nr. 30 wurde wie bei Versuch Nr. 31 methyliert.

Nr. 31: 0.2248 g Sbst.: 0.4516 g AgJ. — Nr. 32: 0.2015 g Sbst.: 0.3935 g AgJ (Zeisel).

Gef. 26.54 (Nr. 31), 25.80 (Nr. 32) % OCH_3 .

Beide methylierten Präparate sind unlöslich in Alkali und bleiben es auch beim Kochen. In den organischen Lösungsmitteln der nicht methylierten Präparate sind sie, wenn auch weniger leicht, zu recht hellen Lösungen löslich.

Versuch Nr. 33: 10 g Produkt von Versuch Nr. 29 wurden nacheinander mit 100 ccm Methanol, 100 ccm absol. Methanol und 100 ccm methanolischer Salzsäure jeweils einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Ein kleiner Teil der Substanz geht jedesmal in Lösung und fällt aus dem erkalteten Filtrat z. T. wieder aus. Die Hauptmenge — 7 g — bleibt ungelöst. Dieser Rückstand hat die Löslichkeit des ursprünglichen Methyl-glykol-Derivates verloren, ist insbesondere unlöslich in Alkali und Methyl-glykol, quillt jedoch bei längerem Stehen in Pyridin und Methyl-glykol unter gleichzeitiger geringer Färbung des Lösungsmittels merklich. Auch Lignin

verhält sich übrigens so. Als 4 g (von den 7 g) mit $n/_{10}$ -methyl-glykolischer Salzsäure 4 Stdn. auf dem Sandbade gekocht wurden, trat völlige Lösung ein; die dunkle Flüssigkeit war leicht filtrierbar und gab mit Wasser reichliche, helle Fällung.

Die Filtrate wurden jedes für sich mit Wasser versetzt und durch vorsichtiges Abdestillieren tunlichst von Methanol befreit. Der hellbraune Rückstand und die wäßrige Lösung wurden durch Filtration getrennt; der Rückstand zeigt die Eigenschaften des Ausgangsmaterials, die jedoch auch denen von Friedrichs löslichem Lignin sehr ähneln; in den Filtraten läßt sich mit Hilfe der Reaktion von Schotten-Baumann Methyl-glykol als charakteristisch riechendes, hoch siedendes Benzoat nachweisen.

4. Sonstige Versuche.

Fichtenholz und methyliertes Fichtenholz lassen sich unter den Bedingungen der Versuche 18 oder 20 befriedigend von Lignin befreien; die Kochflüssigkeiten stoßen stark. Acetyliertes Fichtenholz läßt sich unter gleichen Umständen nicht aufschließen; man ist in diesem Falle an die Vorschrift von Versuch 7 gebunden.

Das Methyl-glykol-Derivat des Lignins gestattet die Anwendung verschiedener Gruppen-Bestimmungen, sowie oxydativen und hydrolytischen, vielleicht auch reduzierenden Angriff in verschiedenen organischen Medien. Als solche kommen u. a. verschiedene Glykol-Derivate in Frage. Die Untersuchung dauert an.

341. A. E. Brodsky und M. I. Alferow: Über die Löslichkeit des Benzochinhydrons in wäßrigem Alkohol.

(Eingegangen am 5. Juli 1929.)

Die Löslichkeit des Benzochinhydrons wurde in Wasser und in wäßrigem Äthylalkohol bestimmt. Das Chinhydron war in bekannter Weise nach Biilmann und Lund¹⁾ durch Oxydation von Hydrochinon mit Eisenalaun und mehrmaliges Waschen des Niederschlages mit kaltem Wasser dargestellt. Die Lösungen wurden durch 1–2-tägiges Schütteln in einer Schüttelmaschine bereitet. Durch spezielle Proben konnte man sich überzeugen, daß unter diesen Bedingungen das Gleichgewicht sicher erreicht war und keine merkliche Zersetzung stattgefunden hatte. Das Gleichgewicht wurde sowohl von oben her (aus übersättigten Lösungen), als auch von unten her (aus reinem Lösungsmittel) erreicht. Von jeder Probe wurden nach der Sättigung einige ccm abpipettiert und jodometrisch in schwach saurer Lösung titriert²⁾.

Alle Angaben der folgenden Tabelle sind Mittelwerte aus mehreren unter sich gut übereinstimmenden Einzelmessungen und beziehen sich auf 20.0°.

¹⁾ E. Biilmann u. H. Lund, Ann. Chim. Phys. [9] **16**, 321 [1921].

²⁾ Nach Kolthoff, Die Maßanalyse, Bd. 2. — Die Genauigkeit der Methode wurde durch spezielle Versuche geprüft.