

## Zusammenfassung.

Die Reduktionsvorgänge während der Abscheidung metallischen Chroms aus Chromsäure wurden nach einer U-Rohr-Methode untersucht, welche die Verfolgung der einzelnen Reduktionsstufen in einem scharf abgetrennten Kathodenraum ohne Anwendung eines Diaphragmas gestattet.

Es konnte nachgewiesen werden, daß sich hierbei die 2-wertige Stufe bildet. Unsere Beobachtungen führen dazu, anzunehmen, daß die Metall-Abscheidung durch Entladung des Chromo-Ions erfolgt.

Auch bei der Elektrolyse in einem gewöhnlichen Gefäß bildet sich um die Kathode eine den Verhältnissen im U-Rohr ähnliche Kathodenzone, innerhalb deren die Reduktionsvorgänge vor sich gehen.

Berlin, Chem.-techn. Reichsanstalt, Juli 1929.

#### 403. Hermann Friese: Zur Kenntnis des Lignins, I. Mitteil.: Acetylierung und Darstellung wasser-löslicher Abbauprodukte.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. August 1929.)

Um das Lignin aus dem Zellverband zu isolieren, ist man gezwungen, starke chemische Reagenzien anzuwenden. Das erhaltene Präparat hat dann auch, besonders, was die Löslichkeit anbetrifft, wenig angenehme Eigenschaften. In neuerer Zeit ist man dazu übergegangen, die Darstellung unter etwas milderen Mitteln auszuführen, so wird z. B. das Holz erst einer Vorbehandlung mit Alkali und möglichst schonender Hydrolyse mit Mineralsäuren unterworfen und dann mit Kupferoxyd-Ammoniak<sup>1)</sup> behandelt, um die Cellulose herauszulösen. Die Farbe des so erhaltenen Lignins ist zwar etwas heller, aber sonst weicht es in seinem Verhalten kaum vom sogenannten Willstätter-Lignin ab. Das von A. Friedrich<sup>2)</sup> durch Holz-Alkoholyse dargestellte „Primär-Lignin“, sowie die Lignin-acetale von B. Holmberg<sup>3)</sup> und E. Hägglund<sup>4)</sup> sind zwar wegen ihrer Löslichkeit in verschiedenen Solvenzien der Untersuchung besser zugänglich, aber auch hier stehen abschließende Versuche noch aus. Die durch Druckkochung mit Alkali und die aus der Sulfite-Ablauge gewonnenen Präparate setzen ebenfalls der Erforschung ihrer Struktur großen Widerstand entgegen, und so darf es nicht wundernehmen, wenn bis jetzt als einziges definiertes Abbauprodukt des Lignins nur Protocatechusäure<sup>5)</sup> bekannt ist; die Ausbeute beträgt aber nicht einmal 10%.

Versuche, Holz zu methylieren<sup>6)</sup> und ihm die Polysaccharid-methylate mit organischen Lösungsmitteln zu entziehen, blieben für die Isolierung

<sup>1)</sup> L. Kalb und Th. Lieser, B. **61**, 1007 [1928]; K. Freudenberg u. Mitarbeiter, B. **61**, 1760 [1928], **62**, 1814 [1929].

<sup>2)</sup> A. Friedrich, Monatsh. Chem. **46**, 31, 600 [1925]; Ztschr. physiol. Chem. **176**, 127 [1928].

<sup>3)</sup> B. Holmberg u. S. Runius, Svensk Kemisk Tidskrift **37**, 189 [1925]; I. Grüss, Ber. Botan. Ges. **41**, 148 [1923]; P. Klason, Beiträge S. 12 [1911].

<sup>4)</sup> E. Hägglund u. H. Urban, Cellulose-Chemie **8**, 69 [1927], **9**, 49 [1928].

<sup>5)</sup> K. Freudenberg, W. Belz u. Ch. Niemann, B. **62**, 1554 [1929].

<sup>6)</sup> H. Urban, Cellulose-Chemie **7**, 73 [1926]; A. von Wacek, B. **61**, 1604 [1928]; K. Freudenberg u. Mitarbeiter, l. c.

von Lignin ohne große Bedeutung. Auch aus dem acetylierten Holz<sup>7)</sup> läßt sich das Cellulose-acetat, trotzdem es in Chloroform und Eisessig gut löslich ist, nicht extrahieren.

Bekanntlich findet bei der Einwirkung eines Gemisches von Essigsäure-anhydrid, Eisessig, sowie Schwefelsäure in geringer Konzentration auf Polysaccharide Hydrolyse zu einfachen Zuckern unter gleichzeitiger Acetylierung der freigelegten OH-Gruppen statt. Die als Zwischenprodukt entstehenden sog. Dextrin-acetate werden von den verschiedensten Lösungsmitteln leicht aufgenommen.

Es war nun verlockend, diese Reaktion auf das Holz anzuwenden, um so vielleicht eine Trennung der einzelnen Bestandteile unter relativ günstigen Bedingungen zu erwirken. Zuerst wurde Zinkchlorid statt der Schwefelsäure als milder wirkendes Mittel dem Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Gemisch beigegeben. Behandelt man Fichtenholz mit dieser Reaktionslösung, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung unter ziemlicher Wärme-Entwicklung statt. Das Holz nimmt zuerst eine dunkelgelbe Farbe an, die bald in grün umschlägt und dann schwarz wird. Man hält die Temperatur einige Stunden bei 80°, läßt 2 Tage bei 40° stehen und zentrifugiert. Der hinterbleibende Rückstand wird gründlich mit Eisessig und Wasser gewaschen. Er besitzt noch vollkommen die Holzstruktur und hat eine hellgelbe Farbe. Die Ausbeute beträgt ungefähr 150% des angewandten Holzes und würde dem Acetylholz von Fuchs (l. c.) entsprechen. Der Essigsäure-Gehalt ist 54.67% und der Methoxyl-Gehalt 3.88%. Bei der erschöpfenden Extraktion mit Aceton (8 l) sind von diesem Produkt ungefähr 8% in Lösung zu bringen, die 54.52% Essigsäure und 4.36% Methoxyl besitzen, sich also vom Rückstand (54.96% CH<sub>3</sub>.COOH, 3.86% OCH<sub>3</sub>), der jetzt in allen Medien vollkommen unlöslich geworden ist, nicht unterscheiden. Beim Eingießen der sauren Reaktionslösung in Wasser fällt ein gelber Sirup aus, der bald fest wird und sich gut pulverisieren läßt. Er hat einen Essigsäure-Gehalt von 54.86% und einen Methoxyl-Gehalt von 3.34%. Der Chloroform-Auszug der sauren, wäßrigen Lösung hinterläßt beim Eindunsten ebenfalls einen dunkelgelben Sirup, der einen hohen Essigsäure-Wert besitzt, nämlich 63.3% und 2.64% Methoxyl.

Insgesamt wurden ungefähr 26%, bezogen auf das angewandte Holzgewicht, in organischen Lösungsmitteln lösliche Anteile erhalten, die wie der Methoxyl-Gehalt zeigt, ziemlich stark lignin-haltig sind. Sie wurden einer Fraktionierung unterworfen. Es zeigte sich jedoch, daß auf diesem Wege keine Trennung der Holzbestandteile zu erreichen war. Zwar ließen sich Anteile isolieren, die kein Methoxyl mehr enthielten und ihrem Verhalten nach als Cellulose-triacetat anzusprechen waren, bei anderen Fraktionen stieg der Methoxyl-Gehalt auf 8%, während der Essigsäure-Gehalt nur noch 42% betrug. Diese Präparate, die ein hellgelbes Pulver darstellen, sind in Chloroform und Aceton gut löslich und dürften ein angereichertes Lignin-acetat darstellen. Eine Drehwert-Bestimmung ließ sich leider wegen der gelben Farbe der Lösung nicht ausführen. Dagegen widerstand die Hauptmenge trotz ihrer guten Löslichkeits-Eigenschaften einer Trennung, so daß man zu der Annahme einer chemischen Bindung

<sup>7)</sup> W. Fuchs, B. 61, 948 [1928]; H. Suida, B. 61, 1599 [1928]; O. Horn, B. 61, 2542 [1928].

des Lignins wenigstens mit einem Teil der verzuckerbaren Bestandteile des Holzes kommen kann, eine Annahme, die durch spätere Versuche noch gestützt wurde. Ein weiteres Behandeln des unlöslichen Rückstandes mit der Reaktionslösung lieferte auch bei höherer Temperatur keine nennenswerten löslichen Produkte.

Bessere Erfolge wurden erzielt, als dem Essigsäure-anhydrid statt des Zinkchlorids Schwefelsäure beigegeben wurde. Es gelang, über die Hälfte der angewandten Substanz in Lösung zu bringen. Der Rückstand war ein mit Wasser und Eisessig quellendes, dunkelbraunes Produkt, das aber noch zuckerhaltig war. Die eben beschriebene Behandlung ließ sich 3—4-mal wiederholen, dann war aber von diesem Präparat nichts mehr in Lösung zu bringen, trotzdem es immer noch Kohlenhydrate enthielt.

Eine Änderung der Versuchs-Anordnung, insofern, als das Holzmehl von vornherein mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen umgesetzt und die Temperatur, um eventuelle Kondensation oder Verharzung zu vermeiden, niedriger gehalten wurde, brachte einen überraschenden Erfolg. Es gelang nämlich, Kiefern- und auch Fichtenholzmehl durch diese Behandlung in einen chloroformlöslichen, methoxyl-freien, wasser-unlöslichen und einen stark methoxyl-haltigen, wasser-löslichen, unverzuckerbaren Bestandteil zu zerlegen.

Eine Trennung der Holz-Komponenten in der Art, wie sie ursprünglich gedacht war, daß das Lignin-acetat bei der Acetolyse des Holzes als unlöslicher Anteil zurückbleiben sollte, ließ sich nicht verwirklichen, denn es zeigte sich, daß im gleichen Maße, wie die Polysaccharide abgebaut und in lösliche Acetate übergeführt wurden, auch das Lignin im Reaktionsmedium löslich wurde.

Läßt man z. B. auf Kiefernholzmehl die 10-fache Menge eines Gemisches von Essigsäure-anhydrid-Eisessig (3,5 zu 3), das 7,1 Vol.-% Schwefelsäure enthält, bei 33—35° 2—5 Tage einwirken, zentrifugiert dann von einem geringen Rückstande ab, gießt die Reaktionslösung in die 5—6-fache Menge Wasser und schüttelt mit der gleichen Menge Chloroform aus, so werden alle Zucker-acetate von diesem Lösungsmittel aufgenommen, während die z. T. verseiften Lignin-acetate in der wäßrigen Lösung zurückbleiben. Diese wird mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd oder Bariumcarbonat versetzt, um die Schwefelsäure zu fällen, filtriert und unter vermindertem Druck eingedunstet, wobei die Lignin-acetate als dunkelgefärbter Sirup zurückbleiben.

Es sei darauf hingewiesen, daß es notwendig ist, das Ausschütteln der in Wasser gegossenen Reaktionslösung mit Chloroform möglichst bald vorzunehmen (spätestens innerhalb von 2 Stdn.), da man sonst mit einer teilweisen Verseifung der Zucker-acetate rechnen muß, die dadurch in Chloroform schwer löslich werden und die weitere Aufarbeitung erschweren. Ferner macht es sich störend bemerkbar, daß anscheinend in geringem Maße Schwefelsäure organisch gebunden wird (Sülfo-essigsäure, Acetyl-schwefelsäure), wie sich auch manchmal die Entstehung von Bariumacetat nicht ganz ausschließen läßt. Die Bariumsalze dieser Verbindungen sind wasser- und z. T. auch alkohol-löslich, so daß die Abtrennung mitunter recht mühselig ist. Deshalb wurde bei neueren Versuchen die Reaktionslösung nach dem Ein gießen in Wasser mit einem kleinen Überschuß von Bleicarbonat versetzt,

vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltriert, die essigsäure Lösung nach dem Eindunsten auf  $\frac{1}{4}$  ihres Vol.  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei als Sulfid niederschlagen.

Die so erhaltenen Substanzen, die vorläufig als Lignin-acetate bezeichnet werden sollen, werden in einer Ausbeute von etwa 17% des angewandten Holzgewichtes gewonnen. Sie sind nicht einheitlich und lassen sich nach dem Verseifen in einen in Methylalkohol und Wasser sehr leicht löslichen und einen nur in Wasser löslichen Anteil zerlegen, der die Menge des ersten nicht ganz erreicht. Der Methoxyl-Gehalt schwankt je nach der Darstellung innerhalb weiter Grenzen, so wurden Präparate von 5%, aber auch von 15%  $\text{OCH}_3$  erhalten. Reduktion gegenüber Fehlingscher Lösung, nach F. Allihn bestimmt, ist kaum zu beobachten: Sie kann durch geringe Zucker-Beimengungen verursacht worden sein, denn wurden die Substanzen mit methylalkoholischer Salzsäure behandelt, um eventuell Glucosidifizierung oder Acetalisierung zu erreichen, so war nach der Isolierung der Reaktionsprodukte keine Reduktion mehr festzustellen. Die Methoxyl-Zunahme war höchstens 0.5%.

Löslich sind die Präparate in Ammoniak, Alkali und Soda, wobei aber eine Kohlensäure-Entwicklung eigentlich nicht zu beobachten ist. Starke Salzsäure wirkt besonders in der Wärme verharzend ein. Die Reaktion gegen Lackmus ist schwach sauer. Mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid lassen sich je nach dem vorhandenen Methoxyl-Gehalt 26–36% Essigsäure erreichen. Beide Acetate sind leicht wasser-löslich, dagegen schwer, wenn nicht unlöslich in Aceton. Von Chloroform, Eisessig und Pyridin wird nur das Acetylprodukt des in Methanol löslichen Körpers aufgenommen. Ein Versuch, diesen mit Dimethylsulfat und Alkali zu methylieren, stieß auf große Schwierigkeiten, da das erhaltene Methylat nur in Wasser und Methanol löslich war, dagegen nicht in Chloroform oder Äther, was die Trennung von den anorganischen Salzen fast unmöglich machte. Diese Löslichkeits-Verhältnisse stehen in striktem Gegensatz zu denen der Kohlenhydrat-methylate.

Der methylalkohol-unlösliche Anteil stellt ein braunes Pulver dar, das nicht die geringste Neigung zeigt, an der Luft Wasser anzuziehen, während der darin lösliche Anteil als Verseifungsprodukt wie als Acetat außerordentlich hygroskopisch ist. Auch das Molekulargewicht ist recht unterschiedlich. Das in Methanol unlösliche Präparat besitzt ein M.-G. von ungefähr 600, nach dem Gefrierpunkts-Verfahren in Wasser gemessen, während das darin lösliche nur ein M.-G. von 172 hat.

Hinsichtlich des Kohlenstoff-Gehaltes unterschieden sich die Präparate wesentlich von allen anderen bisher erhaltenen. Das methanol-unlösliche Produkt hat 51% Kohlenstoff, während das darin lösliche nur einen solchen von 38% besitzt. Eine Substanz von 62% Kohlenstoff-Gehalt, wie man ihn für Lignin gewöhnlich annimmt, hat sich nicht isolieren lassen. Da Oxydation im Reaktionsverlauf kaum angenommen werden kann, bliebe als Erklärung für diese Tatsache, daß das ursprüngliche Lignin mit einem Teil der Polysaccharide des Holzes äther- oder ester-artig verbunden ist, eine Ansicht, die sich bereits in der Literatur findet. Diese Bindungen werden leicht hydrolytisch gespalten. Arbeitet man unter scharfen Bedingungen, so tritt gleichzeitig Kondensation und Wasser-Abspaltung ein, wodurch der hohe Kohlenstoff-Gehalt des Lignins erklärt wird.

Für eine chemische Bindung des Lignins innerhalb des Zellverbandes spricht auch die Tatsache, daß selbst bei der milden Acetolyse mit Zinkchlorid methoxyl-haltige Anteile mit den Kohlenhydraten zusammen löslich werden und es nicht gelingt, durch Fraktionierung eine Trennung zu erreichen. Erst unter Einwirkung der Schwefelsäure werden diese Lignin-Kohlenhydrat-Verbindungen gespalten und können auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten getrennt werden. Ferner widersteht der nach Unterbrechung der Acetolyse noch nicht gespaltene, unlösliche Rückstand hartnäckig allen Versuchen, ihn in Lösung zu bringen, trotzdem er stark Kohlenhydrat-haltig ist. Würden in ihm Lignin- und Zucker-Komponente im Gemisch vorliegen, so müßten wenigstens die Kohlenhydrat-acetate leicht zu extrahieren sein, da das Präparat die ursprüngliche Holzstruktur verloren hat und infolge seiner guten Quellfähigkeit den Lösungsmitteln ein leichtes Eindringen gestattet.

Zur Annahme der Existenz einer Lignin-Kohlenhydrat-Verbindung sind u. a. auch E. Hägglund und C. B. Björkmann<sup>8)</sup> auf Grund ihrer Ergebnisse bei der Hydrolyse des Salzsäure-Lignins gekommen.

In eine Diskussion über die erhaltenen Lignin-Präparate soll noch nicht eingetreten werden, da erst weitere Untersuchungen, die im Gange sind, abgewartet werden sollen. Aus demselben Grunde ist vom Aufstellen einer Summenformel Abstand genommen worden, da erst die Einheitlichkeit der Substanzen bewiesen werden muß. Immerhin kann die Gewinnung von wasser-löslichen, dem Lignin nahestehenden Substanzen aus dem Holz als Fortschritt bezeichnet werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid auf Fichtenholzmehl.

In ein Gemisch von 1200 ccm Essigsäure-anhydrid, 400 ccm Eisessig und 80 g Zinkchlorid werden unter ständigem Rühren 175 g Fichtenholzmehl (9.04% H<sub>2</sub>O, 0.50% Asche) eingetragen. Die Reaktionsmasse erwärmt sich allmählich, und das Holz nimmt bald eine dunkle Farbe an. Nachdem man die Temperatur 6 Stdn. bei 80° gehalten hat, läßt man noch 2 Tage bei 40° stehen, zentrifugiert dann und wäscht den Rückstand gründlich mit Eisessig und Wasser nach. Es hinterbleibt ein hellgelbes Präparat vom Essigsäure-Gehalt 54.67% und Methoxyl-Gehalt 3.88%<sup>9)</sup>. Die Ausbeute beträgt 233.5 g, die Holzstruktur ist vollkommen erhalten geblieben.

Die saure Reaktionslösung wird in 5 l Eiswasser gegossen, wobei 12.9 g einer gelblichen, dextrin-ähnlichen Masse ausfallen, deren Essigsäure-Gehalt 54.86% und deren Methoxyl-Gehalt 3.34% beträgt (Präp. A). Die saure wäßrige Lösung wird mit 5 l Chloroform ausgezogen. Nach dem Trocknen und Eindunsten bleibt als Rückstand ein dunkelgelber Sirup vom Essigsäure- und Methoxyl-Gehalt 63.30% bzw. 2.64%. 12.0 g (Präp. B).

<sup>8)</sup> Biochem. Ztschr. **147**, 74 [1925].

<sup>9)</sup> Die Essigsäure-Bestimmungen wurden teils nach der Methode der sauren Verseifung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, teils nach K. Freudenberg durch Umesterung mit *p*-Toluol-sulfonsäure ausgeführt. Die Freudenbergsche Methode ist auch bei den alkohol-unlöslichen Lignin-acetaten recht gut brauchbar.

Der abzentrifugierte Anteil wird mit Aceton (81) solange gekocht, bis nichts mehr in Lösung geht. Aus der Aceton-Lösung fallen beim Eindunsten 18 g eines gelblichen, festen Produktes aus, das einen Essigsäure-Gehalt von 54.52% und einen Methoxyl-Gehalt von 4.36% besitzt (Präp. C).

Der aceton-unlösliche Anteil beträgt 215.0 g (54.96% Essigsäure, 3.86%  $\text{OCH}_3$ ) (Präp. D).

#### Trennungsversuche der einzelnen Fraktionen.

12.6 g des Präp. A werden 4-mal 15 Min. lang mit je 250 ccm Methylalkohol gekocht, bis keine Anteile mehr in Lösung gehen. Der Rückstand (7.9 g) wird in 250 ccm Chloroform aufgenommen und mit 200 ccm Methanol versetzt, wobei 5.8 g einer gallert-artigen Masse ausfallen, die beim Trocknen verhornt. Methoxyl-Gehalt war nicht festzustellen. Eine Drehwerts-Bestimmung in Chloroform läßt auf Cellulose-triacetat schließen.

$$[\alpha]_D^{20} = 0.24 \times 100 / 1 \times 1.080 = -22.22^\circ.$$

Beim weiteren Zusatz von Methylalkohol schieden sich noch 1.2 g eines ebenfalls in feuchtem Zustand gallert-artigen Produktes ab, das aber einen Methoxyl-Gehalt von 1.24% besaß. Aus der Mutterlauge ließ sich beim Eindunsten ein Sirup (0.7 g) vom  $\text{OCH}_3$ -Gehalt 4.74% isolieren.

Aus den methylalkoholischen Auszügen des Präp. A fiel beim Einengen auf 350 ccm eine hellgelbe, feste Substanz (0.9 g) aus, die einen Essigsäure-Gehalt von 43.52% und einen  $\text{OCH}_3$ -Gehalt von 8.49% hatte. Das Einengen auf 50 ccm lieferte noch einmal 0.6 g dieser Substanz ( $\text{OCH}_3 = 8.21\%$ ). Der Lösungs-Rückstand bestand aus einem dunkelgelben Sirup, der 3.1 g wog und 5.05%  $\text{OCH}_3$  besaß.

11.5 g des Anteiles B wurden in 100 ccm Methylalkohol warm gelöst, und da selbst beim Zusatz von 250 ccm Äther keine Fällung eintrat, auf 75 ccm eingedunstet und zuerst mit 50, dann mit 60, 75, 200 ccm Petroläther versetzt; vom Ausgefallenen wurde abfiltriert und die Lösung zur Trockne eingedunstet. Erhalten 5 Fraktionen, alle sirup-artig, im trocknen Zustand glasig.

Fr. 1 = 2.5 g, 3.17%  $\text{OCH}_3$ ,

Fr. 2 = 2.25 g, 2.71%  $\text{OCH}_3$ ,

Fr. 3 = 1.7 g, 2.61%  $\text{OCH}_3$ ,

Fr. 4 = 1.30 g, 2.69%  $\text{OCH}_3$ ,

Fr. 5 = 3.0 g, 2.06%  $\text{OCH}_3$ ,

Da eine Trennung offensichtlich nicht eingetreten war, wurden die Fraktionen vereinigt, in 250 ccm Chloroform gelöst und mit Toluol gefällt, doch trat auch jetzt keine Aufteilung ein. Auch der Versuch, durch langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels eine Fraktionierung zu erreichen, mißlang, da die Substanz bis zuletzt in Lösung blieb.

Beim 3-maligen Auskochen des Präp. C (17.7 g) mit je 400 ccm Methylalkohol blieb ein Rückstand von 7 g, der, wie oben beschrieben, aus Chloroform-Methylalkohol fraktioniert wurde. Es hinterblieb wiederum ein gallert-artiges Produkt (5.8 g) ohne Methoxyl-Gehalt, sowie ein Restsirup (1 g), der 4.83%  $\text{OCH}_3$  besaß.

Beim Einengen der methylalkoholischen Auszüge auf 500 ccm fiel ebenfalls ein hellgelbes, pulveriges Produkt (1.3 g) aus, vom  $\text{OCH}_3$ -Gehalt 8.40% und  $\text{CH}_3\text{.COOH}$ -Gehalt 43.71%. Die Mutterlauge lieferte 8.8 g dunkelgelben Sirup (5.46%  $\text{OCH}_3$ ).

Die Anteile der Präpp. A und B, die 4–5% Methoxyl besaßen, wurden vereinigt; unter Zusatz von 5 ccm Methanol in 200 ccm Chloroform gelöst und durch 8-maligen Zusatz von je 100 ccm und 2-maligen von je 300 ccm Äther in zehn Fraktionen zerlegt.

Fr. 1 = 0.3 g, 4.51% OCH <sub>3</sub> ,	Fr. 6 = 0.4 g, 4.91% OCH <sub>3</sub> ,
Fr. 2 = 0.4 g, 5.20% „ „	Fr. 7 = 0.3 g, 4.88% „ „
Fr. 3 = 0.8 g, 5.85% „ „	Fr. 8 = 0.1 g, 4.50% „ „
Fr. 4 = 0.8 g, 5.71% „ „	Fr. 9 = 0.2 g, 4.40% „ „
Fr. 5 = 0.5 g, 5.20% „ „	Fr. 10 = 0.1 g, 4.60% „ „

Lösungs-Rückstand: 8.6 g, 4.01% OCH<sub>3</sub>.

Die Fraktionierung wurde dann unterbrochen, weil sie wenig erfolgversprechend war.

Zweite Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid.

19 g des Präp. D wurden in ein Gemisch von 110 ccm Essigsäure-anhydrid, 90 ccm Eisessig und 20 g Zinkchlorid eingetragen, die Temperatur 9 Stdn. unter ständigem Rühren auf 65–70° gehalten, noch 8 Tage bei 20° belassen, zentrifugiert und mit Eisessig gründlich gewaschen. Es hinterließ ein Rückstand von 18.5 g, der beim Extrahieren mit Aceton und Chloroform in der Hitze nur 0.5 g lösliche Anteile abgab.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure auf das mit Zinkchlorid dargestellte Acetat.

Eine Suspension von 30 g des Präp. D in 300 ccm Essigsäure-anhydrid, 100 ccm Eisessig und 25 ccm Schwefelsäure wurde unter Turbinieren 12 Stdn. bei 60° gehalten, dann zentrifugiert, mit Essigsäure gründlich gewaschen und der Rückstand (14 g) (50.55% CH<sub>3</sub>.COOH) mit 1200 ccm Aceton und 300 ccm Chloroform ausgekocht. Dabei blieben 11.8 g eines braunen, mit Wasser quellenden Produktes (Präp. E) zurück, das einen CH<sub>3</sub>.COOH-Gehalt von 45.80% und einen OCH<sub>3</sub>-Gehalt von 4.52% hatte. Die Aceton-Chloroform-Lösung hinterließ beim Eindunsten 2.2 g einer gelblichen, festen Masse (67.55% CH<sub>3</sub>.COOH, 1.13% OCH<sub>3</sub>).

Die saure Reaktionslösung gab nach dem Eingießen in Eiswasser, Neutralisieren gegen Kongo und Ausschütteln mit 4 l Chloroform an dieses Lösungsmittel 12.2 g eines nach einiger Zeit krystallisierenden Sirups ab (68.53% CH<sub>3</sub>.COOH, 0.91% OCH<sub>3</sub>).

Aus der sauren, wäßrigen Lösung fielen nach einiger Zeit 2 g eines sirupartigen, später fest werdenden Produktes aus, das spielend in Methylalkohol löslich war und 11.9% OCH<sub>3</sub>, sowie 34.88% CH<sub>3</sub>.COOH besaß.

11.5 g des Präp. E wurden mit 120 ccm Essigsäure-anhydrid, 80 ccm Eisessig und 12 ccm Schwefelsäure der gleichen Behandlung, wie eben beschrieben, unterworfen. Es resultierten an unlöslichem Produkt 10 g (48.05% Essigsäure, 5.05% OCH<sub>3</sub>) (Präp. F), das an Aceton 0.5 g abgab. Der chloroform-lösliche Anteil betrug nur 0.7 g und hatte einen CH<sub>3</sub>.COOH-Gehalt von 67.11% und 1.95% OCH<sub>3</sub>. Aus der wäßrigen Lösung schieden sich nach längerem Stehen 0.4 g ab (21.27% Essigsäure, 13.44% OCH<sub>3</sub>).

9.3 g des Präp. F wurden einer nochmaligen Behandlung mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid, 40 ccm Eisessig und 5 ccm Schwefelsäure unterworfen, und zwar wurde die Temperatur dabei 15 Stdn. bei 70° gehalten. Unlöslicher Rückstand 8.8 g (Präp. G) (47.90% Essigsäure, 5.32% OCH<sub>3</sub>).

1 g davon wurde mit  $\frac{1}{2}$ -n. methylalkoholischer Natronlauge verseift. Erhalten 0.6 g eines dunkelbraunen Produktes, das 53.29% C und 5.58% H besaß.

0.0806 g Sbst.: 0.1575 g CO<sub>2</sub>, 0.0402 g H<sub>2</sub>O.

Der Methoxyl-Gehalt des Präparates betrug 9.97%, der Aschen-Gehalt 2.01%.

0.0928 g Sbst.: 0.0700 g AgJ.

Der chloroform-lösliche Anteil betrug 0.2 g und krystallisierte beim längeren Stehen durch.

7.5 g des Präp. G gaben bei einer nochmaligen Behandlung, wie oben beschrieben, nur 0.2 g lösliche Bestandteile ab, so daß auf eine Weiterführung dieser Versuchsreihe verzichtet wurde. Das Endprodukt ist ein braunes Präparat, das sich gut pulverisieren läßt und mit Wasser zu einer weichen, dunkelbraunen Masse quillt. Die Holzstruktur hat es vollkommen verloren, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es gänzlich unlöslich.

0.1017 g Sbst.: 0.1960 g CO<sub>2</sub>, 0.0521 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 52.56, H 5.73.

Ein zweiter Versuch, der mit 60 g Ausgangsmaterial ausgeführt wurde, nur mit dem Unterschiede, daß die Temperatur bei der Reaktion um 10° höher gehalten wurde, lieferte 25 g eines unlöslichen Rückstands, der die gleichen Eigenschaften, wie oben beschrieben, besaß. Beide Präparate geben bei der Destillation mit 12-proz. Salzsäure nach Tollens noch stark die Furfurol-Reaktion.

Ferner wurden 15 g einige Stdn. mit 4-proz. Schwefelsäure gekocht, vom Unlöslichen abfiltriert, die Schwefelsäure mit Bariumcarbonat entfernt und die wäßrige Lösung eingedunstet, dabei blieben 1.4 g eines dunklen Sirups zurück, der schwache Gärwirkung zeigte. Eine Drehwerts-Bestimmung war wegen zu starker Gelbfärbung der Lösung nicht auszuführen.

Diese beiden Versuche lehren, daß das Präparat neben dem Lignin noch Polysaccharid-Anteile enthält.

#### Acetolyse von Fichtenholz.

95 g feingesiebtes Fichtenholzmehl (6.12% Wasser, 0.25% Asche) werden unter Kühlung in ein Gemisch von 375 ccm Eisessig, 425 ccm Essigsäureanhydrid und 70 ccm Schwefelsäure eingetragen und 5 Tage im Thermostaten bei 32–33° belassen, vom unlöslichen Anteil (4.9 g) zentrifugiert und die Reaktionslösung in 5 l Wasser gegossen, wobei keine Ausfällung stattfindet. Nach dem Ausschütteln mit 5–6 l Chloroform wird mit genau berechneter Menge Bariumcarbonat neutralisiert und die essigsäure, wäßrige Lösung im Vakuum eingedunstet. Während des Einengens schieden sich 6.5 g eines dunklen, stark asche-haltigen (20%) Produktes ab, das nachher nur noch teilweise in Wasser löslich war und dessen Untersuchung vorläufig vernachlässigt wurde. Wenn das Volumen der Lösung noch ungefähr 250 ccm beträgt, wird die 3–4-fache Menge Alkohol hinzugesetzt, vom Ausgefällenen (14.7 g) abfiltriert und die wäßrig-alkoholische Mutterlauge zur Trockne eingedunstet, wobei 6 g einer methoxyl-freien Substanz zurückbleiben, die durch Nach-acetylieren mit Pyridin und Essigsäureanhydrid spielend in Chloroform löslich werden. Das mit Alkohol gefällte Produkt läßt sich durch Lösen in Wasser und Zugabe von Aceton in Fraktionen von verschiedenem Methoxyl- und Essigsäure-Gehalt zerlegen. Es ist jedoch am besten, zuerst mit  $\frac{n}{3}$ -Bariumhydroxyd-Lösung oder 8–10-n. methylalkoholischem Am-

moniak zu verseifen. Auf diese Art und Weise wurden 13.2 g eines leicht wasser-löslichen Anteiles erhalten, der 2-mal mit 500 ccm und 2-mal mit 250 ccm Methylalkohol heiß extrahiert wurde. Nach dieser Behandlung war nichts mehr in Lösung zu bringen. Die methylalkoholischen Auszüge lieferten nach dem Eindunsten insgesamt 7.5 g eines an der Luft außerordentlich hygroskopischen, braunen Produktes, das in Wasser und Methylalkohol sehr leicht löslich ist, aber leider nicht krystallisiert zu erhalten war.

Die Reduktionskraft gegenüber Fehlingscher Lösung, nach F. Allihn bestimmt, ist nicht erwähnenswert, da 0.2030 g Substanz nur 0.0040 g Cu geben. Dies bedeutet ein Reduktionsvermögen von etwa 1% der Glucose. Der C-Gehalt beträgt 38.10%, der H-Gehalt 6.00%; Methoxyl besitzt die Substanz 12.07%.

0.0987 g Stbst.: 0.1379 g CO<sub>2</sub>, 0.0542 g H<sub>2</sub>O. — 0.1300 g Stbst.: 0.1188 g AgJ.

Das Molekulargewicht von 172, nach dem Gefrierpunkts-Verfahren in Wasser bestimmt, ist außerordentlich niedrig.

0.3691 g Stbst. in 21.95 g H<sub>2</sub>O:  $\Delta = 0.182$ .

Außerdem besteht noch Löslichkeit in Ammoniak, Alkali, 37-proz. Salzsäure, sowie in Sodalösung, aber anscheinend ohne Kohlensäure-Entwicklung, trotzdem die Reaktion gegen Lackmus schwach sauer ist.

Das Gewicht des in Methylalkohol unlöslichen Anteiles beträgt 5.6 g. Er stellt im Gegensatz zu dem ersten Präparat ein an der Luft nicht hygroskopisches, braunes Pulver dar, das in Wasser etwas schwerer löslich ist. Mit Ammoniak, Alkali und Soda ist es ebenfalls in Lösung zu bringen. Beim Kochen mit Salzsäure tritt geringe Verharzung ein. Gegen Lackmus ist die Reaktion schwach sauer.

Der C-Gehalt beträgt 50.61%, der H-Gehalt 5.69%, der CH<sub>3</sub>O-Gehalt 10.0%. An Asche besitzt die Substanz nicht ganz 3%, die bei der Analyse in Abzug gebracht sind.

0.1816 g Stbst.: 0.3370 g CO<sub>2</sub>, 0.0930 g H<sub>2</sub>O. — 0.1062 g Stbst.: 0.0902 g AgJ.

Das Molekulargewicht wurde nach dem Gefrierpunktsverfahren in Wasser in verschiedenen Konzentrationen bestimmt.

0.0941 g Stbst. in 18.65 g H<sub>2</sub>O:  $\Delta = 0.017$ , M = 546. — 0.1647 g Stbst. in 18.65 g H<sub>2</sub>O:  $\Delta = 0.026$ , M = 631.7.

Das Reduktionsvermögen beträgt 4.2% von dem der Glucose, doch soll es dahingestellt bleiben, ob es nicht durch geringe Zucker-Beimengungen verursacht ist.

0.2358 g Stbst.: 0.018 g Cu, entspr. 0.010 g Glucose.

Gärwirkung war weder bei diesem, noch bei dem methylalkohol-löslichen Anteil zu beobachten, doch gaben beide bei der Destillation mit 12-proz. Salzsäure nach Tollens mit Anilin-acetat eine schwache Rotfärbung.

#### Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure.

Je 1 g der beiden Präparate wurde bei 60° in 100 ccm Methylalkohol gelöst bzw. suspendiert und in die langsam erkaltende Lösung 2 Stdn. ein Strom von trockenem Salzsäuregas geleitet. Nach dem Stehen über Nacht und 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde bei 25—30° im Vakuum auf 30 ccm eingeeengt, 70 ccm Methanol hinzugegeben, wieder auf das gleiche Volumen eingedunstet, das Verfahren wiederholt, dann zur Trockne gebracht und im Vakuum-Exsiccator über Natriumhydroxyd stehen gelassen. Es stellte sich heraus, daß eine Methoxyl-Anfnahme kaum stattgefunden hatte. Das methylalkohol-lösliche Produkt besaß jetzt 12.50% OCH<sub>3</sub> (vorher 12.07% OCH<sub>3</sub>).

0.1096 g Stbst.: 0.1037 g AgJ.

Der methylalkohol-unlösliche Anteil hatte 10.87%  $\text{OCH}_3$  (vorher 10.0%  $\text{OCH}_3$ ).

0.1156 g Sbst.: 0.0951 g AgJ.

Beide Substanzen hatten ihre Reduktionskraft eingebüßt.

#### Acetylierung.

a) des methylalkohol-löslichen Präparates: 2 g wurden 2 Stdn. mit 25 ccm Pyridin und 20 ccm Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler gekocht. Nach einigen Minuten war bereits Lösung eingetreten. Die Reaktions-Lösung hinterließ nach dem Eindunsten im Vakuum einen dunkelbraunen Sirup, der mit feuchtem Äther digeriert wurde, um Pyridin-acetat zu entfernen. Dann wurde zur Reinigung in Chloroform gelöst, zuerst mit wenig Petroläther versetzt, filtriert, worauf sich auf Zugabe von viel Petroläther das Acetat als eine braune, im trocknen Zustand glasige Masse abschied, die sehr hygroskopisch war. Die Ausbeute betrug 1.9 g. Das Acetylprodukt ist zum Unterschied von den Zucker-acetaten sehr leicht in Wasser löslich, dagegen unlöslich in Aceton. Von Chloroform, Methylalkohol, Eisessig, Pyridin wird es gut aufgenommen, dagegen kaum von Äthylalkohol.

Der C-Gehalt ist 40.29%, der H-Gehalt 5.39% und der  $\text{OCH}_3$ -Gehalt 9.19%. An Essigsäure hat das Präparat 26% aufgenommen.

0.1576 g Sbst.: 0.2348 g  $\text{CO}_2$ , 0.0760 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0980 g Sbst.: 0.0682 g AgJ. — 0.1156 g Sbst. verbrauchen 2.30 ccm 0.2199-n. NaOH = 26.24%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . — 0.1910 g Sbst. verbrauchen 3.73 ccm 0.2199-n. NaOH = 25.66%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

b) des methylalkohol-unlöslichen Präparates: Zur Acetylierung wurden 2 g mit 30 ccm Pyridin und 24 ccm Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Lösung der Substanz trat kaum ein. Nach dem Eindunsten im Vakuum, Waschen mit feuchtem Äther, wurde zur Reinigung in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol unter Zusatz von Aceton gefällt. Das Acetat ist ein braunes Pulver, das an der Luft kein Wasser anzieht. Ausbeute 1.95 g. Löslich ist es eigentlich nur in Wasser. Aceton, Chloroform und Methylalkohol nehmen kaum Anteile auf.

Die Substanz hat 55.5% C, 5.10% H, 6.66%  $\text{OCH}_3$  und 35% Essigsäure. Der Aschen-Gehalt beträgt 2%. Gegenüber dem Verseifungsprodukt ist der C-Gehalt trotz der Aufnahme von Acetyl zu hoch.

0.1046 g Sbst.: 0.2138 g  $\text{CO}_2$ , 0.0479 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Gef. C 55.75, H 5.09. — 0.1679 g Sbst.: 0.3412 g  $\text{CO}_2$ , 0.0771 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Gef. C 55.42, H 5.10. — 0.1429 g Sbst.: 0.0720 g AgJ. Gef.  $\text{OCH}_3$  6.66. — 0.1632 g Sbst. verbrauchen 4.24 ccm 0.2199-n. NaOH = 34.32%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . — 0.1852 g Sbst. verbrauchen 5.025 ccm 0.2199-n. NaOH = 35.78%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

#### Aufarbeitung des Chloroform-Auszuges.

Der Rückstand, der nach dem Eindunsten der stark essigsauren Chloroform-Lösung im Vakuum hinterblieb, war nach einigen Tagen vollkommen durchkrystallisiert. Methoxyl ließ sich nur in Spuren feststellen. Nach dem Digerieren mit 500 ccm Äther blieben 5.1 g krystallisiertes Material zurück, das nach dem Umlösen aus Methylalkohol einen Schmp. von 220—222° zeigte, also Cellobiose-acetat darstellen dürfte. Aus der Äther-Lösung schieden sich beim Stehenlassen 1.7 g eines dunklen, verharzten Produktes ab. Nach dem Eindunsten krystallisierte der zurückbleibende Sirup nach einigen Tagen durch. Das Gewicht betrug 101 g, der Essigsäure-Gehalt 75.90%. Eine genauere Aufarbeitung ist im nächsten Versuch angegeben.

## Acetolyse von Kiefernholzmehl.

70 g Kiefernholzmehl (8.48%  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.46% Asche) wurden, wie schon beschrieben, in ein Gemisch von 350 ccm Essigsäure-anhydrid, 300 ccm Eisessig und 50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingetragen, 2 Tage bei  $34^\circ$  belassen, zentrifugiert und der Rückstand gründlich mit Essigsäure und Wasser gewaschen. Er bestand aus einer festen, braunen, mit Wasser quellenden Substanz, die ein Gewicht von 8.1 g hatte.

Der C- und H-Gehalt war 47.92 % bzw. 5.40 %, der  $\text{OCH}_3$ -Gehalt 9.75 %, der Aschen-Gehalt 2.47 %.

0.1916 g Stbst.: 0.3367 g  $\text{CO}_2$ , 0.0930 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1880 g Stbst.: 0.1387 g AgJ.

Die Reaktionslösung wurde mit der Waschlösung vereinigt und in 4 l Wasser gegossen, wobei Ausfällung nicht zu beobachten war, darauf sofort mit 4.5 l Chloroform ausgezogen und mit Bariumcarbonat die Schwefelsäure neutralisiert. Wiederum schieden sich beim Eindunsten der Lösung einige Gramm eines stark asche-haltigen Produktes ab, von denen abfiltriert wurde. Der Rückstand gab nach dem Einengen, Lösen in Wasser und Fällern mit Alkohol 6 g einer leicht in Methanol löslichen (Frakt. 1) und 5 g einer darin fast unlöslichen Fraktion (Frakt. 2).

Frakt. 1 besaß 12.43% Essigsäure und 6.53%  $\text{OCH}_3$ . Frakt. 2 hatte 11.28% Essigsäure und 13.54%  $\text{OCH}_3$ . Ein methoxyl-freier Anteil, wie er beim ersten Versuch an dieser Stelle erhalten wurde, ließ sich nicht auffinden. Die Ursache mag darin liegen, daß bei dieser Anfarbeitung die Reaktionslösung sofort nach dem Eingießen in Wasser mit Chloroform ausgezogen wurde, wodurch Verseifung von Zucker-acetaten verhindert wurde. Bei Versuch Nr. 1 geschah dies erst 2 Stdn. später.

Beide Präparate wurden in bekannter Weise mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid nach-acetyliert. Nach der Isolierung betrug der Essigsäure-Gehalt von Frakt. 1 27.50%, der  $\text{OCH}_3$ -Gehalt 5.19%. Frakt. 2 hatte 28.89%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und 12.5%  $\text{OCH}_3$ . Diese Substanz gab noch an Methylalkohol Anteile ab, die mit Frakt. 1 vereinigt wurden.

## Verseifung.

4 g von Frakt. 2 wurden mit 60 ccm ungefähr  $n/5$ -Bariumhydroxyd-Lösung, die vorher gegen  $n/5$ -Schwefelsäure eingestellt worden war, einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Barium neutralisiert, filtriert und eingedunstet. Der Rückstand (3.3 g) gab an Methanol noch geringe Mengen ab. Die Ausbeute betrug dann 2.8 g eines nur wasser-löslichen, braunen Pulvers mit 51.23% C und 6.35% H. Der Methoxyl-Gehalt war 15.60% der Aschen-Gehalt ziemlich hoch, nämlich 3.6%.

0.1068 g Stbst.: 0.2006 g  $\text{CO}_2$ , 0.0606 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2250 g Stbst.: 0.2657 g AgJ.

Das Reduktionsvermögen nach F. Allihn beträgt 2 % von dem der Glucose.

0.2862 g Stbst.: 0.0114 g Cu, entspr. 0.006 g Glucose.

In der Analyse und Löslichkeit stimmt das Präparat hinreichend mit dem im vorigen Versuch beschriebenen überein. Der höhere Methoxyl-Gehalt mag darin zu suchen sein, daß das Holzmehl diesmal nur 2 Tage mit der Acetolysen-Flüssigkeit in Berührung war. Die an Methanol abgegebenen 0.5 g enthielten 48.74% C, 5.50% H und 11.55%  $\text{OCH}_3$ .

0.1436 g Stbst.: 0.2566 g  $\text{CO}_2$ , 0.0696 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1860 g Stbst.: 0.1626 g AgJ.

Durch Lösen in Wasser und Fällern mit wenig Alkohol ließen sich 0.15 g abtrennen, die einen Methoxyl-Gehalt von 13% besaßen, ein Zeichen, daß die Substanz nicht einheitlich ist.

0.0917 g Sbst.: 0.0903 g AgJ.

Die Verseifung von Frakt. 1 wurde nach der von G. Zemplén ausgearbeiteten Methode durchgeführt, und zwar wurde diese etwas abgeändert. Ist das zu erwartende Verseifungsprodukt in Methylalkohol löslich, so bekommt man vollkommen asche-freie Präparate.

5.5 g Acetat werden in der gerade zur Lösung ausreichenden Menge Methylalkohol (oder Chloroform) gelöst, unter Eiskühlung mit 25 ccm  $n/1$ -Natriummethylat-Lösung versetzt, 2 Stdn. bei 0° belassen und nach Zugabe von einigen Eisstückchen mit genau der entsprechenden Menge  $n/5$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die man vorher gegen die Methylat-Lösung eingestellt hat, versetzt; dann wurde im Vakuum eingedunstet und das Verseifungsprodukt durch Lösen in Methylalkohol vom darin unlöslichen Natriumsulfat befreit. Erhalten wurden 4 g braunes Produkt, das aber nicht einheitlich war, denn, nachdem es einige Zeit im Exsiccator gestanden hatte, waren 0.4 g in Methanol unlöslich.

Die Verbrennung dieser Substanz deutet auf Frakt. 2.

0.1107 g Sbst.: 0.2074 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 51.10, H 5.51.

Die in Methanol löslichen 3.6 g haben 37.19% C und 6.2% H. Der Methoxyl-Gehalt beträgt 4.27%.

0.0954 g Sbst.: 0.1301 g CO<sub>2</sub>, 0.0526 g H<sub>2</sub>O. — 0.1585 g Sbst.: 0.0512 g AgJ.

Der Kohlenstoff-Gehalt dieser Substanz ist etwas tiefer, als bei dem entsprechenden Präparat aus dem ersten Versuch, sonst aber sind die Eigenschaften die gleichen.

Da die Darstellung größerer Mengen in Angriff genommen ist, wird sich bald eine Entscheidung über ihre Einheitlichkeit treffen lassen.

#### Aufarbeitung des Chloroform-Auszuges.

Der nach dem Eindunsten hinterbliebene Sirup war in einigen Tagen durchkrystallisiert und hinterließ nach dem Verreiben mit 700 ccm Äther 12 g krystallisiertes Material, das nach dem Umlösen aus 75-proz. Alkohol als Cellobiose-acetat (Schmp. 222<sup>0</sup>) erkannt wurde. Aus der Äther-Lösung fiel beim Eindunsten 1 g eines dunklen, verharzten Produktes aus. Der Rückstand krystallisierte z. T. und wog 73.2 g. Der Essigsäure-Gehalt betrug 75.98%.

0.2121 g Sbst. verbrauchen 12.22 ccm 0.2199-n. NaOH.

Er wurde nach der vorhin beschriebenen Methode mit  $n/1$ -Natriummethylat-Lösung verseift. Das Kohlenhydrat war ein heller, in Methylalkohol löslicher Sirup und besaß 40.74% C und 6.34% H; Methoxyl war in Spuren (0.28%) vorhanden.

0.1104 g Sbst.: 0.1649 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O.

Die Ausbeute betrug 34.2 g. Zwecks Vergärung wurde in 700 ccm Wasser gelöst; nach Zusatz von 30 g Hefe trat alsbald CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein. Nach 48 Stdn. wurde mit Tierkohle behandelt, über Kieselgur filtriert, unter Eiskühlung mit 18 ccm Schwefelsäure versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade einer Nach-hydrolyse unterworfen. Der zur Kontrolle

abgelesene Drehwert ging dabei von  $+0.65^{\circ}$  auf  $0.59^{\circ}$  zurück. Nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat trat nach Zusatz von Hefe erneut Gärung ein. Als Gärückstand blieb nach der Aufarbeitung ein hellgelber Sirup, der ein Gewicht von 14.0 g besaß. Danach sind also 20.2 g vergoren worden.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der ich auch an dieser Stelle meinen ergebenen Dank ausspreche. Der Holzverkohlungs-Industrie A.-G. bin ich für die Überlassung einiger Lösungsmittel zu großem Dank verpflichtet.

#### 404. Alexander Schönberg, O. Schütz, V. Bruckner und J. Peter: Über thermolabile Thio-äther. (15. Mitteilung: Über organische Schwefelverbindungen<sup>1</sup>).

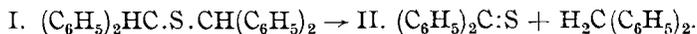
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]  
(Eingegangen am 29. Juli 1929.)

Es ist bekannt, daß der Ersatz der Wasserstoff-Atome des Äthans durch aromatische Reste, wie Phenyl, Anisyl usw., zu Verbindungen führt, die sich im Gegensatz zum Äthan selbst durch eine große Dissoziations-Tendenz auszeichnen. In dieser Hinsicht sei nur an das Hexaphenyl-äthan erinnert.

Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob ein teilweiser resp. vollkommener Ersatz der Wasserstoff-Atome des Dimethyl-thioäthers,  $\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$ , des Methylmercaptans,  $\text{CH}_3\cdot\text{SH}$ , und des Dimercaptomethans,  $\text{H}_2\text{C}(\text{SH})_2$ , durch aromatische Reste eine ähnliche Wirkung hervorruft, d. h. hier zu thermisch unbeständigen Thio-äthern führt. Wie die Versuche ergeben haben, ist dies tatsächlich der Fall.

#### Thermischer Zerfall der *symm.* Tetraaryl-dimethyl-thioäther, $\text{Ar}_2\text{HC}\cdot\text{S}\cdot\text{CHAr}_2$ .

Schon der von uns vor einiger Zeit beschriebene Benzhydrol-thioäther<sup>2</sup>) (I) ist eine relativ wärme-empfindliche Substanz. Während die isologe Sauerstoff-Verbindung bei  $267^{\circ}$  unzersetzt destilliert werden kann, fanden wir, daß sich der Thio-äther (I) bei dieser Temperatur sehr schnell zersetzt: wird eine Probe der Substanz in ein Bad von  $267^{\circ}$  getaucht, so zeigt es sich, daß die Substanz zwar zuerst farblos schmilzt, die Schmelze aber nach kurzer Zeit ( $1/2$  Min.) eine blaue Farbe annimmt. Hierbei tritt nämlich Zerfall unter Bildung von blauem Thio-benzophenon<sup>2</sup>) (II) und Diphenyl-methan ein:



Weiter ist es uns gelungen, in dem farblos krystallisierenden Dixanthyl-9-sulfid (III) einen thermisch hoch empfindlichen Thio-äther aufzu-

<sup>1</sup>) 14. Mittel.: B. 62, 2322 [1929].

<sup>2</sup>) vergl. A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter, B. 61, 2175 [1928].