

Es kann eine Doppelbindung (Dreiring, Vierring) sein, die in einem endständigen Ringsystem steht, wenn wir im Kautschuk (Guttapercha, Carotin) eine Kette mit endständigem Ringsystem annehmen wollen. Es könnte aber auch ein Bruchteil der Doppelbindungen des Kautschuks räumlich eine andere Konfiguration (z. B. *trans*-Besetzung durch die Kettenglieder) aufweisen als die Hauptmenge der Doppelbindungen. Diese letztere Deutung wäre bei beiden, von uns zur Diskussion gestellten Kautschuk-Formeln²²⁾ möglich, sowohl bei der Kette mit endständigem Ring, wie beim ganz großen, in sich geschlossenen Ringsystem. Nach ihr wären auch Änderungen der Jodzahl beim Erwärmen oder bei wechselnden Ausgangsmaterialien verständlich. Unsere Versuche nach dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen. Verschiedene Solkautschuke zeigten beim längeren Erwärmen auf 60° eine Erhöhung der Jodzahl.

Den HHrn. Dr. Andriessen und Dr. Gündel danken wir für die mühevollte Herstellung der Präparate von Sol- und Gelkautschuk, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die verständnisvolle Förderung unserer Forschungsarbeiten.

418. W. Fuchs und O. Horn: Über acetyliertes Salzsäure-Lignin¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-Forschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 4. September 1929.)

Durch Acetylierung von Fichten-Lignin (Salzsäure-Lignin nach Willstätter) mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin gewannen H. Pringsheim und Magnus²⁾ ein Acetat des Lignins mit 14.2% Acetyl. Später haben E. Heuser und W. Ackermann³⁾ die Acetylierung des Salzsäure-Lignins nach fünf verschiedenen Methoden studiert; ihr acetyl-reichstes Präparat war nach der auch von Pringsheim und Magnus angewendeten Methode gewonnen worden. Es enthielt 23.6% Acetyl⁴⁾.

Bei der Acetylierung des Fichten-⁵⁾ und des Buchen-Holzes⁶⁾ hat sich die Methode bewährt, angefeuchtetes Material mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure als Katalysator zu behandeln⁷⁾. Als wir Lignin (Salzsäure-Lignin aus Fichten-Holz) in gleicher Weise acetylierten, erhielten wir in praktisch quantitativer Ausbeute ein Acetyl-lignin mit 19.2% Acetyl.

Aus der Elementaranalyse, den Acetyl- und Methoxyl-Bestimmungen ergibt sich, daß von je 5 Sauerstoffatomen, die im Molekül enthalten sind, 2 in Form der Acetoxy-, 1 in Form der Methoxygruppe vorhanden ist. Carbonyl- und Carbonsäuregruppen sind in üblicher Weise nicht festzustellen. Für die restlichen Sauerstoffatome kommen demnach folgende Bindungsformen in Frage: sterisch behinderte oder cyclische Carbonylgruppen, Äther- oder heterocyclischer Sauerstoff, evtl. auch Lactongruppen.

²²⁾ Pummerer, Nielsen, Gündel, B. **60**, 2171 [1927]; Kautschuk **3**, 236 [1927].

¹⁾ 12. Abhandlung zur Lignin-Chemie; vergl. B. **62**, 2125 [1929].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **105**, 179 [1919]. ³⁾ Cellulose-Chemie **5**, 13 [1924].

⁴⁾ In den erwähnten Arbeiten sind die Analysen-Daten in % Essigsäure angegeben.

⁵⁾ W. Fuchs, B. **61**, 950 [1928]. ⁶⁾ O. Horn, B. **61**, 2542 [1928].

⁷⁾ Es mag ein Zufall sein, daß gerade diese Methode sich nicht unter den fünf von Heuser und Ackermann studierten befand.

Nun hat man erkannt⁸⁾, daß Lignin sowohl im isolierten Zustande, als auch im Holze mit Methyl-glykol und Salzsäure derart zu reagieren vermag, daß in einem Molekül von rund 800 3 neue Hydroxylgruppen auftreten, von denen 2 der Acetalbildung fähig sind und eine Phenol-Charakter hat. Diese Umsetzung wurde als Aufschluß eines gemischt-aromatischen Heterocyclus zu einem Oxo-oxy-derivat aufgefaßt. Das acetylierte Salzsäure-Lignin gibt, freilich nur bei gleichzeitigem Verlust seiner Acetylgruppen, die gleiche Reaktion. Demnach enthält wohl auch das Acetylprodukt zumindest ein heterocyclisches Sauerstoffatom auf je 20 O-Atome überhaupt.

Legt man ein stöchiometrisches Molekulargewicht des Lignins von etwa 800 der Berechnung zugrunde, so erhält man für das acetylierte Lignin die Bruttoformel $C_{50}H_{32}O_{20}$ mit dem Molekulargewicht 972; und diese Formel gestattet die erste Auflösung: $C_{34}H_{28}O_7(CH_3 \cdot CO \cdot O)_4(CH_3O)_4(C_2 \cdot O \cdot C_2)$.

Für das Konstitutions-Problem des Lignins ist folgendes von Bedeutung: Vergleicht man den Acetylgehalt des Präparates aus Salzsäure-Lignin mit dem Acetylgehalt von rund 35%, der sich für das unter gleichen Umständen acetylierte genuine Lignin ergibt, so sieht man, daß im letzteren Falle 3 Acetylgruppen mehr eingeführt werden können. Man kann auf Grund der bisher mitgeteilten Tatsachen schließen, daß die heterocyclische Sauerstoff-Brücke zwar im Holze, nicht aber im isolierten Lignin mit Essigsäureanhydrid derart reagiert, als ob sie 3 leicht acetylierbare Hydroxylgruppen enthielte.

Man hat ferner gefunden⁹⁾, daß das Lignin im Holze eine aromatische Hydroxylgruppe je 800 Molgew. enthält; und man hat zeigen können¹⁰⁾, daß nicht diese eine Hydroxylgruppe es ist, die bei der Reaktion mit Methylglykol und Salzsäure als saure Hydroxylgruppe in Erscheinung tritt. Es muß demnach geschlossen werden, daß der gemischt-aromatische Heterocyclus bereits im genuine Lignin enthalten ist; seine Reaktionsfähigkeit bei der Acetylierung ist jedoch hier erheblich größer als im isolierten Salzsäure-Lignin. Dies muß mit den Verhältnissen der ganzen Atomgruppierung zusammenhängen. Jedenfalls gibt das Studium der Acetylierung von Holz und Lignin die Möglichkeit, eine bestimmte Veränderung des genuine Lignins bei der Isolierung mittels Salzsäure festzustellen.

Beim Studium der Einwirkung von Brom auf acetyliertes Lignin ergab sich eine ungefähre Analogie zu den Verhältnissen beim acetylierten Holz¹¹⁾, außerdem aber ein so großer Einfluß geringer Wasser-Mengen auf unsere Resultate, daß wir aus diesen Bromierungen isolierter Präparate keine besonderen Schlüsse ziehen möchten.

Wir haben ferner den Angriff von Oxydationsmitteln auf acetyliertes Lignin studiert; hierbei wählten wir absichtlich gelinde Methoden und fahndeten nach Abbauprodukten, die dem ursprünglichen Lignin noch nahestehen. Wir ließen Ozon von 3% auf eine Suspension unseres Präparates in Eisessig einwirken; in einer Ausbeute von gewöhnlich 10% entstand ein Produkt, das sehr an die Abbauprodukte anderer hochmolekularer Naturstoffe erinnert. Wir ließen ferner Wasserstoffsperoxyd bei

⁸⁾ W. Fuchs, B. **62**, 2125 [1929].

⁹⁾ W. Fuchs und O. Horn, B. **62**, 1691 [1929].

¹⁰⁾ W. Fuchs, B. **62**, 2125 [1929].

¹¹⁾ W. Fuchs und O. Horn, B. **61**, 2197 [1928].

Gegenwart von Pyridin einwirken. Läßt man das Reaktionsgemisch 48 Stdn. bei Raum-Temperatur stehen, so erhält man in einer Ausbeute von 95% ein stark aufgehelltes, in seiner Zusammensetzung aber nahezu unverändertes Produkt. Läßt man die Oxydation länger dauern, und unterstützt man sie durch Erwärmen, dann sinkt die Ausbeute auf etwa 70%, und die Analyse zeigt, daß bei dieser Oxydationsweise ein großer Teil der Acetylgruppen aus dem Präparat abgespalten ist. Nach Ersatz der letzteren beträgt die Ausbeute etwa 75% vom Ausgangsmaterial. Dieses energischer oxydierte Produkt unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung nur durch einen sehr geringen Mehrgehalt an Sauerstoff vom Ausgangsmaterial. Die nachstehende Tabelle 1 unterrichtet über die mittlere Zusammensetzung unserer Präparate.

Tabelle 1.

Nr.	Bezeichnung	C	H	Methoxyl	Acetyl
1	Lignin	64.2	5.8	14.8	0
2	Acetyl-lignin	61.25	5.75	13.2	19.2
3	Acetyl-lignin, schwach oxydiert	60.8	5.2	12.8	19.4
4	Acetyl-lignin, stärker oxydiert	59.4	5.0	10.9	20.6

Die vier Präparate der Tabelle 1 bildeten für uns das Material einer Untersuchung, die sich mit der Frage nach dem vermeintlichen Vorhandensein einer Methylendioxygruppe im Lignin befaßte. Freudenberg und Harder¹²⁾ haben gefunden, daß man durch Destillation von Lignin mit Salzsäure geringe Mengen Formaldehyd erhält, und Freudenberg hat besonders auf dieser Beobachtung die Annahme gegründet, daß im Lignin eine Piperonyl-Komponente enthalten ist. Der Formaldehyd wird nach der Vorschrift der Autoren als Kondensationsprodukt mit Barbitursäure bestimmt. Als wir unsere 4 Präparate nach der gleichen Vorschrift behandelten, fanden wir, daß die Ausbeute an dem Kondensationsprodukt sehr schwankt, wobei es jedoch unverkennbar ist, daß aus acetyliertem Lignin und weiter aus den beiden oxydierten Präparaten nur beträchtlich weniger Kondensationsprodukt erhalten werden kann als aus dem Lignin selbst. Die nachfolgende Tabelle 2 enthält eine Übersicht unserer Ergebnisse bei diesen Versuchen.

Tabelle 2.

Nr.	Bezeichnung	Kondensationsprodukt aus 3 g Sbst.		% Formaldehyd
		maximal	minimal	
1	Lignin	0.2068	0.1690	0.8—0.7
2	Acetyl-lignin	0.1434	0.1090	0.5—0.4
3	Acetyl-lignin, schwach oxydiert .	0.1668	0.1432	0.6—0.5
4	Acetyl-lignin, stärker oxydiert ..	0.1140	0.0750	0.4—0.3

Auf Grund dieser Ergebnisse zweifeln wir sehr daran, daß Formaldehyd ein Spaltprodukt des Lignins sei, und insbesondere halten wir es nicht für möglich, aus dieser Sache auf eine Piperonyl-Komponente im Lignin zu

¹²⁾ B. 60, 581 [1927].

schließen. Wir stimmen in dieser Beziehung mit E. Hägglund und H. Urban¹³⁾ überein; diese Autoren sind kürzlich aus Versuchen anderer Art zu dem gleichen Resultate gekommen.

Wir haben uns auch mit der physikalischen Charakteristik unserer Präparate befaßt. Wir fanden, daß Lignin, acetyliertes Lignin und die beiden oxydierten Präparate in Pyridin und auch in anderen organischen Lösungsmitteln stark quellen. Das gleiche Verhalten zeigen Holz, acetyliertes Holz und auch acetylierte Cellulose, während Cellulose kaum quillt. In der nachfolgenden Tabelle 3 stellen wir die Quellungsmaxima zusammen, welche die in Rede stehenden Präparate in Pyridin (in Volumprozenten) zeigen.

Tabelle 3.

Holz	Acetyl-holz	Lignin	Acetyl-lignin	Cellulose	Acetyl-cellulose
170	160	320	300	120	240 Vol.-%

Aus der Tatsache, daß isoliertes Lignin quellbar ist, Cellulose aber kaum, kann man zunächst berechnen, daß die Quellung des Holzes quantitativ dem in ihm enthaltenen Lignin zuzuschreiben ist, und ferner schließen, daß die Quellbarkeit des Lignins im Holze durch die Isolierung mit überkonzentrierter Salzsäure unverändert gelassen wird. Die Einzelheiten unserer Beobachtungen, sowie weitere Angaben über physikalische Charakterisierungsmöglichkeiten in der Lignin-Chemie teilen wir demnächst an anderer Stelle mit.

Zusammenfassend ist folgendes zu sagen: Im acetylierten Lignin liegt ein hydroxylreicher, partiell methylierter Körper vor, der cyclisches, zum Teil heterocyclisches Gefüge hat. Die Sauerstoff-Funktionen ließen sich auf Grund einer Formel $C_{50}H_{52}O_{20}$ dahin auflösen, daß vier Methoxylgruppen, vier acetylierte Hydroxylgruppen, sowie höchstwahrscheinlich eine Äthylenoxydgruppe in einem gemischt-aromatischen Heterocyclus vorhanden sind. Für die Existenz einer Methylendioxygruppe haben wir keine genügenden Anhaltspunkte gefunden. Das im Holze vorliegende Lignin läßt sich nach den Ergebnissen einer früheren Untersuchung stärker acetylieren, so zwar, daß das acetylierte genuine Lignin drei Acetylgruppen mehr enthält als das acetylierte Salzsäure-Lignin. Es wird vermutet, daß dies mit den Verhältnissen im gemischt-aromatischen Heterocyclus zusammenhängt, der zwar sowohl im Holze als auch im isolierten Lignin angenommen werden muß, der aber doch bei der Isolierung des Lignins durch den Aufschluß mit überkonzentrierter Salzsäure so verändert wird, daß seine Reaktionsfähigkeit bei der Acetylierung gestört ist. Schließlich wird noch die Möglichkeit erwähnt, durch quantitative Beschreibung der Quellung, z. B. in Pyridin, das Lignin in seinen verschiedenen Formen zu charakterisieren.

Beschreibung der Versuche.

1. Acetylierung von Salzsäure-Lignin.

50 g Lignin, nach dem Verfahren von Willstätter und Kalb¹⁴⁾ aus Fichtenholz hergestellt und bei 40–45° getrocknet, wurden mit 5 ccm Wasser gleichmäßig durchfeuchtet¹⁵⁾ und in 250 ccm Essigsäure-anhydrid,

¹³⁾ Biochem. Ztschr. **207**, 1 [1929].

¹⁴⁾ B. **55**, 2640 [1922].

¹⁵⁾ Wenn man den oben vorgeschriebenen Wasser-Zusatz wegläßt, so gelingt die Acetylierung nicht; man erhält dann z. B. ein Präparat mit nur 4 statt 19% Acetyl.

welche 0.4 ccm konz. Schwefelsäure enthielten, eingetragen. Die Mischung läßt man unter häufigem Umschütteln 2 Stdn. bei Raum-Temperatur stehen, wobei allmählich Erwärmung bis 60° erfolgt. Hernach hält man etwa 2 Stdn. bei etwa 80° auf dem Wasserbade. Nach Ablauf der 4-stdg. Reaktionszeit läßt man erkalten, versetzt mit überschüssigem Benzol und saugt ab. Nach gutem Auswaschen mit Benzol legt man über Nacht in Methanol ein. Am anderen Tage wird abgesaugt und mit Methanol gut ausgewaschen. Das Produkt wird erst durch Ausbreiten auf einer Glasplatte bei 40–45° und dann im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 60 g; das Acetat ist etwas heller als das Ausgangsmaterial.

Analysen-Material wurde stets bei 56° und 14 mm über P₂O₅ in der Pistole getrocknet.

0.1529 g Sbst.: 0.3429 g CO₂, 0.0791 g H₂O. — 0.1723 g Sbst.: 0.3877 g CO₂, 0.0791 g H₂O. — 0.3996 g Sbst.: 0.3992 g AgJ (Zeisel). — 0.9282 g Sbst.: 43.57 ccm n₁₀-NaOH. — 0.9566 g Sbst.: 42.63 ccm n₁₀-NaOH (Ost-Katayama). — CO-Bestimmung (E. v. Meyer): negativ.

Gef. C 61.16, 61.37, H 5.79, 5.71, OCH₃ 13.19, CH₃.CO 19.26, 19.16.

2. Verhalten des acetylierten Lignins gegen Brom.

Zur Umsetzung mit Brom, Ermittlung des Brom-Gehaltes, Abspaltung von Bromwasserstoff wurden die bereits beschriebenen Methoden verwendet¹⁵). Zum Unterschied vom Verhalten des acetylierten Fichtenholzes zeigten sich erhebliche Schwankungen in den quantitativen Werten, die z. T. mit dem Wasser-Gehalt der Präparate zusammenhängen. Bei 56° und 14 mm über P₂O₅ getrocknete Proben nahmen 13% Gesamt-Brom, davon 8% abspaltbar auf; bromierte man nach erfolgter Abspaltung und neuerlicher Trocknung nochmals, so enthielt das Produkt rund 15% Gesamt-Brom und 8% abspaltbares Brom. Luft-trockne Präparate mit etwa 10% Wasser lieferten Brom-Acetyl-lignine mit 25–28% Gesamt-Brom, die zu etwa gleichen Teilen fest gebunden und abspaltbar sind. Neuerliche Bromierung nach erfolgter Abspaltung ergab Produkte mit etwa 30% Gesamt-Brom; davon etwa 2/5 abspaltbar, 3/5 fest gebunden.

3. Einwirkung von Ozon auf acetyliertes Salzsäure-Lignin.

10 g Acetyl-Willstätter-Lignin wurden, in 100 ccm Eisessig suspendiert, 6 Stdn. mit 3-proz. Ozon behandelt. Dann wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, der feste Rückstand abgesaugt, mit Eisessig und später mit Wasser gewaschen. Es hinterblieben 3.6 g eines Rückstandes, der bei weiterer Behandlung mit Ozon fast ganz in Lösung ging.

Aus dem nach der ersten Ozonisierung erhaltenen Filtrat konnte durch Versetzen mit viel Wasser 1 g eines feinen, hellgelben, amorphen Pulvers erhalten werden¹⁶). Dieses Präparat ist unlöslich in Äther und Wasser, zu grünlichgelb fluoreszierenden Lösungen löslich in Eisessig, Essigester, Alkohol, Aceton, Pyridin, warmer Kalilauge. Erhitzt, zersetzt es sich unter Braunfärbung bei ca. 190°. Es reduziert Fehlingsche Lösung.

0.1686 g Sbst.: 0.3333 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 1.0529 g Sbst.: 50.55 ccm n₁₀-NaOH (Ost-Katayama). — 0.2962 g Sbst.: 0.0846 g AgJ (Zeisel).

¹⁶) In einem einzigen, nicht mehr reproduzierten Falle betrug die Ausbeute 2.5 g (= 25%) anstatt wie meistens 1 g (= 10%).

0,2824 g Sbst., Sdp.-Erhöh. in Aceton¹⁷⁾ (K 15,85):

	0.102	0.085	0.079	0.074	0.066	0.062	0.058	0.052
g Aceton	5.80	6.79	7.25	7.71	8.48	9.16	9.69	10.73
Mol.-Gew.	1030	1050	1060	1060	1090	1070	1080	1090

Gef. C 53.9, H 4.8, CH₃.CO 20.7, OCH₃ 3.8, mittler. Mol.-Gew. 1065.

4. Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf acetyliertes Lignin.

a) 10 g acetyliertes Lignin wurden in 100 ccm Pyridin aufgeschlämmt und mit 25 ccm Perhydrol 48 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Die anfangs lebhaft entwickelte Sauerstoff-Entwicklung war nach dieser Zeit beendet, das stark gequollene Präparat erschien wesentlich heller als das Ausgangsmaterial. Es wurde abgesaugt, mit Pyridin gewaschen, in Alkohol eingelegt — hierbei verschwindet die Quellung —, neuerlich abgesaugt und mit Methylalkohol ausgewaschen. Ausbeute 9.5 g eines gelben Pulvers.

0.1977 g Sbst.: 0.4410 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.3774 g Sbst.: 0.03650 g AgJ Zeisel). — 0.9937 g Sbst.: 44.98 ccm n₁₀-NaOH (Ost-Katayama).

Gef. C 60.84, H 5.24, OCH₃ 12.8, CH₃.CO 19.47.

b) 20 g acetyliertes Lignin wurden in 200 ccm Pyridin aufgeschlämmt und mit 50 ccm Perhydrol über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Wie vorher, zeigte sich merkliche Aufhellung und starke Quellung. Dann fügt man noch 25 ccm Perhydrol zu, erwärmt mehrere Stunden auf dem Wasserbade, fügt weitere 25 ccm Perhydrol zu und läßt noch mehrere Tage stehen. Dann wird abgesaugt und wie oben weiter behandelt. Das mit Alkohol ausgewaschene, hellgelbe Präparat wog 13.5 g. Aus dem Pyridin-Filtrat dieses Versuches wurde durch Fällen mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung ein hellgelbes, in Pyridin und Kalilauge lösliches Präparat in einer Ausbeute von 1.8 g gewonnen.

0.1581 g Sbst.: 0.3488 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1710 g Sbst.: 0.3754 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.3072 g Sbst.: 0.2902 g AgJ (Zeisel).

Gef. C 60.17, 59.87, H 5.32, 5.68, OCH₃ 12.47.

Das Hauptprodukt der Oxydation lieferte folgende Analysen-Daten: 0.1733 g Sbst.: 0.3787 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.3582 g Sbst.: 0.3336 g AgJ (Zeisel). — 0.9939 g Sbst.: 0.737 ccm n₁₀-NaOH (Ost-Katayama).

Gef. C 59.60, 59.92, H 5.97, 5.61, OCH₃ 12.29, CH₃.CO 7.52.

Wie die Analysen zeigen, besteht zwischen dem Hauptprodukt der Umsetzung und dem als Nebenprodukt gewonnenen, pyridin-löslichen Präparat kein großer Unterschied in der Zusammensetzung. Wie die Acetyl-Bestimmung des Hauptproduktes zeigt, sind bei der verstärkten Oxydation Acetylgruppen abgespalten worden. Zum Ersatz dieser wurde eine Nach-acetylierung des Präparates vorgenommen: 20 g des Oxydationsproduktes wurden mit 2 ccm Wasser befeuchtet und mit einer Mischung von 200 g Essigsäureanhydrid und 0.3 g konz. Schwefelsäure übergossen. Es wurde 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur und 2 Stdn. bei 60° unter häufigem Umschütteln gehalten. Dann wurden 200 ccm Benzol zugefügt, abgesaugt und mehrmals in

¹⁷⁾ Ausgeführt von Dr. F. Bangert.

Methanol eingelegt. Das getrocknete, schwach gelbliche Produkt wog 22 g. Es ist unlöslich in allen untersuchten Lösungsmitteln, in einigen aber quellbar.

0.1449 g Sbst.: 0.3158 g CO₂, 0.0643 g H₂O. — 0.1716 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.2062 g Sbst.: 0.1725 g AgJ. — 0.2025 g Sbst.: 0.1639 g AgJ (Zeisel). — 0.9648 g Sbst.: 46.51 ccm *n*₁₀-NaOH. — 0.9867 g Sbst.: 46.92 ccm *n*₁₀-NaOH (Ost-Katayama).

Gef. C 59.44, 59.42, H 4.97, 5.05, OCH₃ 11.06, 10.70, CH₃.CO 20.73, 20.45.

5. Versuche zur Abspaltung von Formaldehyd.

Lignin, Acetyl-lignin und die beiden oxydierten Präparate von Acetyl-lignin wurden genau nach den Angaben von Freudenberg und Harder¹²⁾ der Salzsäure-Destillation nach Tollens unterworfen. Aus weiteren Versuchen mit Formaldehyd gewannen wir nicht den Eindruck, daß die Fällung mit Barbitursäure¹³⁾ eine quantitative Bestimmungs-Methode für Formaldehyd ist. Unsere extremen Werte haben wir bereits im allgemeinen Teil (vergl. Tabelle 2) mitgeteilt.

6. Weitere Versuche.

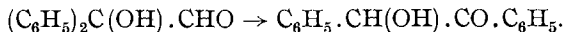
Die Versuche, die zu den Ergebnissen von Tabelle 3 (S. 2650) geführt haben, wurden so angestellt, daß in kalibrierten Reagensgläsern je 5 ccm Substanz mit 20 ccm Pyridin übergossen wurden und die Quellungs-Erscheinung photographisch festgehalten wurde.

419. S. Danilow und E. Venus-Danilowa: Isomerisation der Oxy-aldehyde, II. Mitteil.: Umwandlung von Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyd und Di-cyclohexyl-glykolaldehyd.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staats-Universität zu Leningrad.]

(Eingegangen am 29. Juli 1929.)

Am Beispiel des Diphenyl-glykolaldehyds¹⁾ ist festgestellt worden, daß α -Oxy-aldehyde, (R)(R')C(OH).CHO, beim Erhitzen in Gegenwart von Schwefelsäure sich zu α -Oxy-ketonen, R.CH(OH).CO.R', isomerisieren:



Es gelang nun, eine analoge Umwandlung auch beim Di-cyclohexyl-glykolaldehyd, welcher über den Di-cyclohexyl-brom-acetaldehyd synthetisiert wurde, durchzuführen. Letzterer wurde durch Bromieren des Di-cyclohexyl-acetaldehyds²⁾ in Schwefelkohlenstoff-Lösung gewonnen; er stellt eine krystallinische Substanz vom Schmp. 59.5⁰ dar. Beim Erhitzen mit Silberacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung lieferte der Brom-aldehyd dann den Di-cyclohexyl-glykolaldehyd. Das erhaltene Produkt bestand aus einem Gemisch einer krystallinischen monomeren Form des Oxy-aldehyds (Schmp. 74.5⁰) und einer öligen Modifikation derselben Substanz, die möglicherweise der Oxydform des Oxy-aldehyds entspricht: $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}\cdot\text{OH}$. Bei der Untersuchung des Diphenyl-glykolaldehyds wurden ebenfalls zwei Modifikationen beobachtet. Die Ursache dieser Erscheinung ist von uns noch nicht aufgeklärt worden.

¹²⁾ Wir danken Hrn. Direktor Heymann, sowie der I.-G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld, für die Überlassung der notwendigen Barbitursäure.

¹⁾ S. Danilow, B. **60**, 2390 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 1107 [1927].

²⁾ E. Venus-Danilowa, B. **61**, 1954 [1928]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 53 [1929].