

2. Über die Aktivität der cyclischen gesättigten Verbindungen.

Zur Ergänzung meiner Notiz⁸⁾ über die Arbeit von Loevenich, Utsch, Moldrickx und Schaefer⁹⁾ teile ich folgendes mit: In der erwähnten Arbeit wird für die bromierten Penta-, Hexa- und Heptamethylene folgende Beziehung gefunden:



Nach Gustavson¹⁰⁾ besteht für die chlorierten Trimethylene und Propylene folgende Beziehung: Propylenverbindungen > Trimethylenverbindungen.

Willstätter¹¹⁾ findet geringere Aktivität bei dem Dibromid des Cyclobutans als beim Dibromid des Heptamethylens. Diese interessanten, aber unvollständigen Angaben lassen meiner Ansicht nach die Annahme zu, daß die Aktivitätskurve der cyclischen gesättigten Verbindungen zwischen dem siebengliedrigen Produkt und der Äthylenreihe periodischen Charakter besitzt. Quantitative Untersuchungen, die auf eine Einheit bezogen sein müßten, sind sehr erwünscht.

283. Hermann Fries: Über die wasser-löslichen Abbauprodukte des Lignins (II. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 17. Juni 1930.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde festgestellt, daß es unter bestimmten Bedingungen mittels eines Gemisches von Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure möglich ist, aus Fichten- und auch Kiefernholzmehl wasser-lösliche Lignin-Anteile zu isolieren. Sie wurden bereits einer kurzen Trennung in zwei Fraktionen von 51% bzw. 38% Kohlenstoff unterworfen, ohne daß nähere Aussagen über die Einheitlichkeit und Eigenschaften der Präparate gemacht werden konnten. Beim weiteren Studium des Reaktionsverlaufes ergab sich die Tatsache, daß eine Lösung von Essigsäure-anhydrid-Eisessig (1:1), die 9–10 Vol.-% Schwefelsäure enthält, imstande ist, Holzmehl innerhalb weniger Tage so gut wie quantitativ in vollkommen wasser-lösliche Produkte überzuführen. Verdünnt man nach Beendigung der Reaktion mit der 1¹/₂–2-fachen Menge Chloroform, so läßt sich der Lignin-Anteil leicht mit Wasser ausschütteln, ohne daß Zuckeracetate mit in die wäßrige Lösung gehen. Es ist dies also ein einfacher Weg, um das Lignin von den übrigen Bestandteilen des Holzes zu trennen und dabei in eine lösliche Form überzuführen, die es für die Untersuchung geeigneter macht. Die Ausbeute war die gleiche, wie bei den anderen Methoden.

Beim näheren Studium stellte es sich heraus, daß keine einheitlichen Präparate vorliegen, sondern ein Gemisch höher und niedriger molekularer Produkte, ähnlich, wie sie bei der Hydrolyse der Polysaccharide auftreten. Außer der hydrolysierenden Wirkung der Schwefelsäure ist hier noch eine sulfonierende hinzugetreten, denn wie sich ergab, enthalten sämtliche Präparate organisch gebundenen Schwefel und liefern Salze;

⁸⁾ B. 63, 536 [1930].

⁹⁾ B. 62, 3084 [1929].

¹⁰⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 23, 97 [1891].

¹¹⁾ B. 38, 1992 [1905].

¹⁾ B. 62, 2538 [1929].

es handelt sich also um Sulfonsäuren. Das bei der Isolierung aus der wäßrigen Lösung anfallende Produkt besitzt im Durchschnitt 38.7% C, 4% H, 10 bis 14% S und 6–9% OCH_3 . Löslichkeit besteht nur noch in Methanol, Eisessig und Essigsäure-anhydrid, doch darf man mit Methylalkohol nicht in der Wärme arbeiten, da leicht teilweise Veresterung eintritt. Das mit Bariumcarbonat dargestellte Bariumsalz, welches zum Unterschied von der freien Säure, die tief dunkelbraun gefärbt ist, eine gelblich-braune Farbe besitzt, ist in Wasser leicht löslich; doch gelingt es nur sehr schwer, die letzten Anteile von sulfonessigsäurem Barium, das aus der Reaktion der Schwefelsäure mit Essigsäure-anhydrid entstanden ist, zu entfernen. Unterwirft man das Bariumsalz einer Fraktionierung durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, so tritt keine Aufteilung ein. Dagegen läßt sich die freie Säure in zahlreiche Fraktionen zerlegen mit den Endwerten von 55% C, 5.85% H, 2.55% S und 13.5% OCH_3 bzw. 23.76% C, 4.17 H, 19.98% S und 4.5% OCH_3 . Die dazwischen liegenden Anteile weisen alle mit sinkendem Kohlenstoff- und Methoxygehalt einen steigenden Schwefel- und Sauerstoffgehalt auf. Die Löslichkeit in Wasser nimmt ebenfalls mit steigender Kohlenstoffzahl ab, um schließlich, wenn der Schwefelgehalt nur noch 2% beträgt, ganz aufzuhören, wie es überhaupt eine Eigentümlichkeit der Präparate mit über 40% C darstellt, nach längerem Stehen im Exsiccator über Phosphorperoxyd oder Trocknen in der Pistole ihre Löslichkeit fast vollkommen zu verlieren. Dagegen findet ein Ausflocken selbst bei längerem Stehen nicht statt. Wird die wäßrige Lösung über Hautpulver filtriert, so werden 50–60% der Substanz zurückgehalten. Eliminiert man die Sulfonsäure-Gruppe rechnerisch in den einzelnen Präparaten, so ergeben sich Werte, die dem Kohlenstoffgehalt des genuinen Lignins entsprechen, nur in den Fraktionen, deren C-Gehalt unter 38% liegt, wird dieser Wert nicht ganz erreicht.

Es war natürlich auch wichtig, das Verhalten des nach den gebräuchlichen Verfahren dargestellten Lignins zu untersuchen. So wurde Lignin nach K. Freudenberg²⁾ derselben Reaktion wie Holzmehl unterworfen. Das Bild war im wesentlichen das gleiche, nur daß etwa 50% des Ausgangsmaterials unlöslich zurückblieben. Es hatte trotzdem 5.67% S aufgenommen, der C-Gehalt war entsprechend auf 49.84% gesunken. Erst nach längerem Behandeln mit 4-n. NaOH auf dem Wasserbade trat fast vollständige Lösung ein. 6% des Ausgangsmaterials waren in Chloroform löslich geworden, besaßen 69% Essigsäure und drehten die Ebene des polarisierten Lichtes. Es handelt sich unzweifelhaft um Reste von Kohlenhydrat-acetaten, von denen das Lignin noch nicht ganz frei war. 40% des Lignins waren wasser-löslich geworden und besaßen 49.29% C, 4.57% H, 10% S und 8.5% OCH_3 . Eine Fraktionierung lieferte 2 Anteile, die die gleiche Zusammensetzung hatten. Nach längerem Stehen im Exsiccator zeigten sich Ansätze von Krystallen, die Wasser-Löslichkeit hatte im Gegensatz zu den aus Holz isolierten Lignin-Präparaten nicht abgenommen, auch war die Farbe bedeutend heller. Die freie Säure ließ sich nicht acetylieren, und erst als das Bariumsalz (20.26% Ba) mit Essigsäure-anhydrid umgesetzt wurde, wurden 20.76% $\text{CH}_3\text{.COOH}$ aufgenommen. Über eine Einheitlichkeit können noch keine Aussagen gemacht werden.

²⁾ K. Freudenberg u. Mitarbeiter, B. 61, 1760 [1928], 62, 1514 [1929].

Versucht man, die Analysen auszuwerten, so kommt man zu der Bruttoformel $C_{13}H_{13/14}O_7S$, die aufgelöst werden kann zu $C_{12}H_6O(OCH_3)(OH)_2 \cdot SO_3H$. Diese Formel würde einer Dioxy-benzol-sulfonsäure entsprechen, deren eines Hydroxyl noch mit einem Trioxy-benzol veräthert ist, wobei eine OH-Gruppe noch methyliert wäre.

Geht man von der wohl berechtigten Behauptung aus, daß bei diesem Abbau echte Sulfonsäuren entstehen, so muß man dem Grundkörper des Lignins aromatische, phenolische Natur zuschreiben, denn Zucker oder Furan-Komplexe reagieren nicht in dieser Weise.

Mit der Annahme einer phenolischen Konstitution des Lignins war noch folgendes in Betracht zu ziehen: Wie bereits erwähnt, reagiert ein Teil der Schwefelsäure mit dem Essigsäure-anhydrid unter Bildung von Acetyl-schwefelsäure, die aber nicht beständig ist und sich in die sehr stabile Sulfo-essigsäure³⁾ umlagert. Wenn die Reaktion auch verhältnismäßig langsam vor sich geht, und zwar um so langsamer, je höher die Konzentration der Schwefelsäure gegenüber dem Essigsäure-anhydrid ist, so war doch zu beachten, daß Phenol-äther, wie von W. Schneider und Mitarbeitern festgestellt worden ist, mit Sulfo-essigsäure unter Bildung von Methyl-ketonen und weiter von Pyran-hydrone⁴⁾ reagieren. Es war daher nötig, verschiedene Phenol-Derivate mit dem beim Holzmehl verwandten Reaktionsgemisch, sowie auch Holzmehl und Lignin mit Sulfo-essigsäure umzusetzen.

Läßt man nun eine Lösung von Sulfo-essigsäure in Essigsäure-anhydrid auf Kiefernholzmehl wirken, findet nur teilweise Hydrolyse der Polysaccharide statt, eine Sulfonierung oder Löslichwerden des Lignins trat unter keiner Bedingung ein.

Es sei gleichzeitig darauf hingewiesen, daß die Sulfo-essigsäure ein viel geeigneteres Mittel zur Acetolyse der Cellulose darstellt, denn es gelang so, wie a. a. O. berichtet werden soll, die Ausbeute an Cellobiose-acetat auf über 50% zu steigern, und zwar in einer einfachen und vor allen Dingen gut reproduzierbaren Weise, was bisher nicht der Fall gewesen ist⁵⁾, wie überhaupt die Frage der größtmöglichen Ausbeute an Cellobiose von großer Bedeutung für die Cellulose-Chemie⁶⁾ ist. Geht man bei der Acetolyse der Cellulose von freier Schwefelsäure aus, so bildet sich zwar auch im Laufe der Zeit Sulfo-essigsäure, doch wird der Reaktionsverlauf dadurch unübersichtlich. Bei einer Konzentration an Sulfo-essigsäure, bei welcher Cellobiose-acetat noch nicht gespalten wird, findet noch glatte Acetolyse der Cellulose statt.

Interessant verlief die Einwirkung der Sulfo-essigsäure auf das Lignin nach K. Freudenberg: Auch hier ließen sich aus der wäßrigen Lösung keine Anteile isolieren, jedoch waren von 4 g Ausgangsmaterial 0.8 g in Chloroform und Äther leicht löslich geworden. Gelblicher Sirup, phenol-artiger Geruch. Die Analyse gab folgende Werte: 75.65% C, 8.45% H, 1.73% OCH_3 bei Abwesenheit von Schwefel. Der Rest betrug nach der Verseifung 3.2 g (57.62% C, 5.23% H, 15.2% OCH_3). Das Acetat besaß 38.2%

³⁾ O. Stillich, B. 38, 1241 [1905]; Journ. prakt. Chem. [2] 73, 538 [1906].

⁴⁾ z. B. B. 54, 1484, 2282 [1921].

⁵⁾ H. Frieese u. K. Hess, A. 456, 38 [1927]; C. C. Spencer, Cellulose-Chemie 10, 61 [1929].

⁶⁾ K. Freudenberg u. Mitarb., B. 63, 1510 [1930].

Essigsäure, Schwefel war nicht vorhanden. Farbe und Struktur wie das Ausgangsmaterial, ebenso in allen Medien unlöslich. Kohlenhydrat-Anteile waren nicht zu isolieren. Da dieser Versuch ein ziemlich überraschendes Ergebnis zeitigte, er stellt eigentlich eine neue Art des Lignin-Abbaues ohne Sulfonierung dar, soll er in größerem Maßstabe wiederholt werden.

Die Ergebnisse der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure auf Phenol-Derivate sollen hier nur kurz gestreift werden, da sie gesondert ausführlich behandelt werden. Es sei nur gesagt, daß alle mehrwertigen Phenole, sowie ihre Äther bei dieser Reaktion quantitativ in die dazu gehörigen Sulfonsäuren übergehen, die Tendenz der Schwefelsäure, in den aromatischen Kern einzutreten, ist also bedeutend größer, als die Neigung zur Bildung von Sulfo-essigsäure. Die Entstehung von Methylketonen und Pyran-hydrone wurde nicht beobachtet. Ebenso verhalten sich Phenol-Derivate mit Seitenkette, wie z. B. das Anethol. Auch hier nur Bildung der Sulfonsäure. Das Bild ändert sich jedoch, wenn eine Aldehydgruppe vorhanden ist. So gibt Piperonal schon nach wenigen Stunden fast quantitativ ein schwefelfreies, blau-violettes, krystallines Kondensationsprodukt, während Vanillin sich gleichfalls zu einem dunkelroten Körper kondensiert. Sind also an einem Benzolkern gleichzeitig Aldehyd- und Hydroxylgruppen, die auch, wie beim Piperonal, verdeckt sein können, vorhanden, tritt keine Sulfonierung ein. Dagegen stört eine von beiden Gruppen nicht, denn auch Zimtaldehyd liefert unter diesen Bedingungen eine Sulfonsäure.

Eine Anwendung der bisherigen Versuchs-Ergebnisse auf die Konstitution des Lignins ist natürlich sehr schwierig, wie überhaupt alle Theorien über diesen Gegenstand recht problematischer Natur sind, da es der experimentellen Forschung noch nicht gelungen ist, ein wohldefiniertes, krystallisiertes Abbauprodukt in größeren Mengen zu erhalten. Gesichert erscheint nur die Tatsache, daß das Lignin im nahen Verhältnis zu den Phenol-Derivaten steht. Ob der Aufbau analog den Polysacchariden in der Weise erfolgt, daß eine größere Anzahl von einfachen Bausteinen im Sinne von K. Freudenberg⁷⁾ oder von A. v. Wacek⁸⁾ miteinander verkettet sind, oder ob man der Theorie von P. Klason⁹⁾ mehr Berechtigung zuspricht, eine sichere Entscheidung darüber läßt sich zurzeit nicht fällen.

Es wäre ebenfalls möglich, wie bereits angedeutet, daß das Lignin aus einer Reihe von Resten zwei- und dreiwertiger methylierter Phenole, die nur durch Sauerstoff-Brücken äther-artig miteinander verknüpft sind, aufgebaut ist. Bei der Einwirkung des Reaktionsgemisches findet gleichzeitig Hydrolyse und Sulfonierung statt. Auf diese Art wäre der Verlauf der Reaktion, sowie die Entstehung der beschriebenen Substanzen am einfachsten erklärt. Aldehydgruppen sind jedenfalls in größerer Anzahl ausgeschlossen, weil sonst Kondensation eintreten müßte, dagegen könnten vielleicht Oxymethylen- und ungesättigte Gruppen vorhanden sein, trotzdem alle katalytischen Hydrierungsversuche, die sowohl in wäßriger und alkohol. Lösung bei Temperaturen bis zu 50⁰ angestellt wurden, fehlschlagen.

Zunächst ist die Isolierung einer einheitlichen Substanz aus dem vorliegenden Gemisch in Aussicht genommen. Außerdem soll die Frage des Zusammenhanges mit den beim Sulfit-Kochprozeß entstehenden Lignin-sulfosäuren geklärt werden.

⁷⁾ Sitzungsber. Heidelberg. Akad. 1928, 19. Abhandl.

⁸⁾ B. 63, 282 [1930].

⁹⁾ B. 63, 1548 [1930].

Beschreibung der Versuche.

Abbau von Kiefernholzmehl mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure und Trennung der so erhaltenen Lignin-sulfonsäuren.

In 200 ccm Eisessig werden 40 ccm Schwefelsäure eingetragen, und dann 200 ccm Essigsäure-anhydrid so langsam zugegeben, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. Nachdem das Gemisch auf Raum-Temperatur abgekühlt ist, werden 50 g fein gesiebtes und mit Aceton erschöpfend extrahiertes Kiefernholzmehl (3.1% Wasser, 0.46% Asche) eingerührt. Innerhalb 1 Stde. ist eine leicht viscose, dunkelgefärbte Lösung entstanden, in der noch kleine Partikel suspendiert sind. Man läßt 5 Tage im Thermostaten bei 34–35° stehen, und zentrifugiert von einem geringen Rückstand, der mit Wasser und Alkohol gewaschen wird, ab. Die Menge des Ungelösten beträgt 0.55 g (48.40% C, 5.17% H, 3.03% S, 3.29% OCH₃).

Die essigsäure Lösung wird mit dem 1¹/₂-2-fachen Volumen Chloroform verdünnt und mit 1 l Wasser gut durchgeschüttelt, wobei die Lignin-Anteile in die wäßrige Lösung gehen. Die Zuckeracetate werden nicht vom Wasser aufgenommen, denn wird die wäßrige Lösung noch einmal mit Chloroform geschüttelt, so nimmt diese keine festen Bestandteile auf. Nach dem Eindunsten der Chloroform-Lösung krystallisieren die als Rückstand verbleibenden Kohlenhydrat-acetate in einigen Tagen durch. Eine Methoxyl-Bestimmung verlief negativ.

Der saure, wäßrige Auszug wird mit der auf Schwefelsäure genau berechneten Menge Bariumcarbonat versetzt, nach der Umsetzung filtriert und im Vakuum bis zur Sirup-Konsistenz eingedunstet, dann mit 500 ccm Alkohol verrührt, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und das Barium mit der berechneten Menge Schwefelsäure gefällt. Nach dem Eindunsten im Vakuum bleibt ein dunkelbrauner Sirup im Gewicht von 13.1 g zurück (Anteil A) (38.64% C, 3.68% H, 14.28% S, 9.69% OCH₃).

Die alkoholische Lösung wird nach dem Einengen ebenfalls in wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure vom Barium befreit. Der nach Abdunsten des Wassers verbleibende Sirup wird mit 300 ccm Aceton verrieben. Rückstand 3.1 g (Anteil B) (38.39% C, 4.81% H, 10.15% S, 4.43% OCH₃).

Die Zusammensetzung des aceton-löslichen Anteils (C) ist im wesentlichen dieselbe: 1.8 g (38.71% C, 3.94% H, 13.09% S, 5.88% OCH₃).

Zwecks Fraktionierung wurde Anteil A z. T. in das Bariumsalz übergeführt (29.08% Ba). 5 g wurden in 100 ccm Wasser gelöst, wobei 1 g vom Bariumgehalt 28.64% zurückblieb. Die Lösung wurde zuerst mit 50 ccm, dann 2-mal mit je 100 ccm Alkohol versetzt. Erhalten 3 Fraktionen: 0.7 g (29.88% Ba), 0.05 g, 0.05 g. Die Menge des sehr leicht löslichen Rückstandes betrug 3.2 g (26.16% Ba), der einer nochmaligen Fraktionierung widerstand. Der Schwefelgehalt des Ba-Salzes war 12.57%, entsprach also genau dem gebundenen Ba.

Wesentlich anders verlief ein Versuch, der mit der freien Säure angestellt wurde. 9.7 g davon wurden kalt in 50 ccm Methylalkohol gelöst und erst mit 40, dann mit 60 ccm Äther gefällt. Das Gewicht der ersten Fraktion, die ein dunkelbraunes Pulver darstellt, und in allen Medien, auch in Wasser vollkommen unlöslich geworden war, betrug 2.1 g. 49.45% C, 5.45% H, 8.28% S, 14.39% OCH₃.

0.1120 g Sbst.: 0.1220 g AgJ. — 0.1126 g Sbst.: 0.2042 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1434 g Sbst.: 0.0864 g BaSO₄.

Zur Acetylierung wurden 1.4 g 2 Stdn. mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid gekocht, wobei 0.25 g in Lösung gingen, die auch in Äther und Chloroform löslich waren (39.40% C, 4.54% H). Der unlösliche Anteil (1.3 g) hatte 56.96% C, 3.92% H, 4.41% S, 8.74% OCH₃, 20.81% CH₃.COOH.

0.1176 g Sbst.: 0.2456 g CO₂, 0.0415 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 0.0414 g BaSO₄. — 0.1148 g Sbst.: 0.0759 g AgJ. — 0.1314 g Sbst. verbraucht. 2.28 ccm n/5-NaOH.

Die zweite Fraktion (0.52 g) hatte die gleiche äußere Beschaffenheit und war ebenfalls vollkommen unlöslich geworden (44.97% C, 5.09% H, 14.02% OCH₃, 9.65% S).

0.1270 g Sbst.: 0.2094 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1238 g Sbst.: 0.0870 g BaSO₄. — 0.0605 g Sbst.: 0.0642 g AgJ.

Da auf weiteren Zusatz von Äther keine Fällung eintrat, wurde im Vakuum eingedunstet. Der sirupöse Rückstand (7 g) hatte nur 23.76% Kohlenstoff, 4.17% H, 19.98% S, 5.49% OCH₃.

2 g davon wurden mit Bariumcarbonat ins Bariumsalz übergeführt (32.12% Ba) und in 30 ccm Wasser gelöst. Beim Zugeben der 8-fachen Menge Alkohol fielen 0.3 g vom Bariumgehalt 41.7% aus. Dieser Befund deutet auf noch beigemengtes sulfo-essigsäures Barium hin. Da eine weitere Fällung auf Zusatz von Alkohol nicht eintrat, wurde eingedunstet. Der Rückstand, ein gelblichbraunes Pulver, hatte 26.58% Barium und ließ sich nicht weiter durch Fraktionieren zerlegen.

Auch aus Anteil B und C wurden durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Äther 5 Fraktionen isoliert, von denen die ersten 4 fest und pulverförmig waren, während die letzte einen dunkelbraunen Sirup darstellt.

Fraktion 1. 0.2 g. 52.60% C, 4.94% H, 13.47% OCH₃. 0.6840 g Sbst.: 0.1620 g CO₂, 0.0371 g H₂O. — 0.0810 g Sbst.: 0.0826 g AgJ.

Fraktion 2. 0.6 g. 48.05% C, 5.16% H, 5.60% S, 7.08% OCH₃. 0.982 g Sbst.: 0.1730 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1080 g Sbst.: 0.0440 g BaSO₄. — 0.1090 g Sbst.: 0.0584 g AgJ.

Fraktion 3. 1.7 g. 47.95% C, 5.57% H, 5.36% S, 6.90% OCH₃. 0.1124 g Sbst.: 0.1976 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1003 g Sbst.: 0.0391 g BaSO₄. — 0.1290 g Sbst.: 0.0674 g AgJ.

Fraktion 4. 0.4 g. 42.71% C, 5.21% H, 5.59% S, 5.51% OCH₃. 0.1314 g Sbst.: 0.2058 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1296 g Sbst.: 0.0528 g BaSO₄. — 0.1046 g Sbst.: 0.0436 g AgJ.

Fraktion 5. 2.0 g. 29.15% C, 4.65% H, 4.56% OCH₃, 16.98% S (nicht Äther fällbar). 0.0990 g Sbst.: 0.1058 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1301 g Sbst.: 0.1608 g BaSO₄. — 0.1940 g Sbst.: 0.0670 g AgJ.

In wäßriger Lösung sind die Präparate unbegrenzt haltbar, nach längerem Stehen im Exsiccator jedoch verlieren sie zum größten Teil ihre Löslichkeit. Fraktion 2 und 3 lassen sich durch nochmaliges Lösen in Methylalkohol und Fällen mit wenig Äther in 2 Anteile zerlegen, von denen der eine 55.02% Kohlenstoff, 5.85% H, 2.55% S und 11.01% OCH₃ besitzt. Nach der Acetylierung hat das Präparat, das in Wasser unlöslich geworden ist, 45.70% Essigsäure.

0.1036 g Sbst.: 0.2090 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.0619 g Sbst.: 0.0115 g BaSO₄. — 0.1016 g Sbst.: 0.0854 g AgJ. — 0.1232 g Sbst. verbraucht. 4.69 ccm n/5-n. NaOH.

Der zweite Anteil, der $\frac{2}{3}$ des ersten ausmacht, hat 46.29% C, 4.78% H, 6.92% S. Das Acetat besitzt 38.66% Essigsäure.

0.1190 g Sbst.: 0.2020 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1275 g Sbst.: 0.0642 g BaSO₄. — 0.1262 g Sbst. verbraucht. 4.07 ccm n/5-NaOH.

Der Rest von Fraktion 3, Anteil A, wurde mit Fraktion 5 von Anteil B und C vereinigt (6.6 g) und in 150 ccm Aceton gelöst, wobei 0.3 g (43.93% C, 4.92% H) zurückblieben. Beim Versetzen mit dem gleichen Vol. Äther fiel ein brauner Sirup aus (1 g). Er besaß 32.03% C, 4.28% H. Das durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid dargestellte Acetat, welches in Äther und Chloroform leicht löslich war, hatte 25.86% Essigsäure.

0.1328 g Sbst. verbraucht. 2.79 ccm $n/5$ -NaOH.

Ein weiterer Zusatz von Äther lieferte keine Fällung mehr. Der Rückstand nach dem Eindunsten war sirupös und ließ sich mit Essigsäure-anhydrid nicht acetylieren. Erst als das Bariumsalz dargestellt worden war, und dieses mit Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. zum Sieden erhitzt war, konnten 16.22% Essigsäure nachgewiesen werden. Die freie Säure besaß 23.20% C, 3.32% H. Das Bariumsalz hatte 36.53% Ba und 11.28% S.

0.1200 g Sbst. verbraucht. 3.24 ccm $n/10$ -NaOH. — 0.1646 g Sbst.: 0.1400 g CO₂. 0.0492 g H₂O. — 0.1055 g Sbst.: 0.0655 g BaSO₄(Ba). — 0.1380 g Sbst.: 0.1188 g BaSO₄(S).

Aus der Analyse geht hervor, daß der Schwefelgehalt im Verhältnis zum Ba geringer ist; dies kann von noch vorhandenen Beimengungen von sulfo-essigsäurem Barium herrühren.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure auf Lignin.

9 g Lignin¹⁰⁾ (nach K. Freudenberg) werden in ein Gemisch von 37 ccm Eisessig, 37 ccm Essigsäure-anhydrid und 7.5 ccm Schwefelsäure eingetragen. Das Lignin nimmt dabei eine dunkelbraune Färbung an und wird zu einer gallertartigen Masse. Nach 10-tägigem Aufbewahren bei 34–35° wird zentrifugiert, der Rückstand mit Eisessig gewaschen und einer nochmaligen Behandlung mit dem Reaktionsgemisch unterworfen. Es hinterbleiben so 5.9 g eines braunen Produktes, das in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und nur bei längerem Behandeln mit 4-n. NaOH zu 80% in Lösung ging.

49.84% C, 5.06% H, 9.56% OCH₃, 5.67% S, 33.9% CH₃.COOH.

0.1329 g Sbst.: 0.2434 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1587 g Sbst.: 0.0696 g BaSO₄. — 0.1396 g Sbst.: 0.1010 g AgJ. — 1.015 g Sbst. verbraucht. 11.52 ccm $n/2$ -methylalkohol. NaOH.

Die vereinigten essigsäuren Lösungen wurden in 200 ccm Wasser gegossen und sofort mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Eindunsten ließ sich aus der Chloroform-Lösung 1 g einer ziemlich festen, gelben Substanz isolieren, die frei von Schwefel war.

49.60% C, 5.71% H, 1.53% OCH₃, 69.0% CH₃.COOH.

0.1537 g Sbst.: 0.2795 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 0.0152 g AgJ. — 0.1134 g Sbst. verbraucht. 13.04 ccm $n/10$ -NaOH.

Die Analysendaten lassen ein Kohlenhydrat-acetat vermuten. Eine Drehwerts-Bestimmung zeigte eine schwache Rechtsdrehung des Präparats an, doch ließ sich infolge der gelben Farbe der Lösung eine genaue Bestimmung nicht ausführen.

Die wäßrige Lösung wurde auf 100 ccm eingedunstet, mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert und das in Lösung gegangene Barium wieder

¹⁰⁾ 63.73% C, 5.94 H, 14.76% OCH₃.

0.1040 g Sbst.: 0.2436 g CO₂; 0.0552 g H₂O. — 0.1074 g Sbst.: 0.1200 g AgJ.

mit Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Eindunsten im Vakuum und mehrmaligem Abdunsten mit Aceton wurde mit 100 ccm Aceton verrieben, wobei kaum etwas in Lösung ging. Der Rückstand betrug 3.5 g und hatte 49.29% C, 4.57% H, 8.5% OCH₃. Er wurde in 30 ccm Methylalkohol gelöst und mit 100 ccm Äther versetzt, wobei 1.4 g eines gelblichen, ziemlich festen Sirups ausfielen.

50.39% C, 4.46% H, 9.27% S, 7.55% OCH₃.

0.1390 g Sbst.: 0.2568 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1075 g Sbst.: 0.0701 g BaSO₄. — 0.1102 g Sbst.: 0.0630 g AgJ.

Der Lösungsrückstand (1.6 g) besaß dasselbe Aussehen und hatte 49.76% C; 4.52% H, 8.73% OCH₃, 10.26% S.

0.1790 g Sbst.: 0.3266 g CO₂, 0.0736 g H₂O. — 0.1430 g Sbst.: 0.1050 g BaSO₄. — 0.1287 g Sbst.: 0.0850 g AgJ.

Eine Fraktionierung war also nicht eingetreten, doch lassen sich über eine Einheitlichkeit des Präparates noch keine Aussagen machen.

Beim Acetylieren der freien Säure mit Essigsäure-anhydrid fand keine Aufnahme von Acetyl statt. Erst als sie in das Bariumsalz übergeführt wurde, und dieses mit Essigsäure-anhydrid zur Reaktion gebracht wurde, ergab sich eine Aufnahme von 20.76% CH₃.COOH. Das Bariumsalz hatte 20.26% Ba. 0.2084 g Sbst. verbraucht. 7.21 ccm *n*/₁₀-NaOH. — 0.1028 g Sbst.: 0.0354 g BaSO₄. Nach längerem Stehen der Präparate im Exsiccator zeigten sich deutlich Ansätze von Krystallen.

Einwirkung von Sulfo-essigsäure auf Kieferholzmehl.

30 ccm Essigsäure-anhydrid, 30 ccm Eisessig und 5 ccm Schwefelsäure wurden bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion (20 Min.) auf dem Wasserbade erwärmt und in das auf 20° abgekühlte Gemisch 5.3 g Kiefernholzmehl (asche- und wasser-frei) eingetragen. Nach 11-tägigem Stehen bei 34–35° wurde zentrifugiert und der Rückstand mit Eisessig und Wasser gewaschen. Er war schwefel-frei und wog 4.85 g.

52.72% C, 5.51% H, 4.75% OCH₃.

0.1376 g Sbst.: 0.2660 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1087 g Sbst.: 0.0388 g AgJ.

Die saure Lösung wurde nach dem Eingießen in Wasser mit Chloroform ausgezogen. Es ließen sich aus ihr keine Lignin-Anteile isolieren. Der Chloroform-Auszug hinterließ nach dem Eindunsten 2.25 g eines gelblichen, fest werdenden Sirups, der frei von Schwefel und Methoxyl war: 45.64% C, 5.61% H, 63.05% CH₃.COOH.

Eine Drehwerts-Bestimmung zeigte eine starke Rechtsdrehung an, doch ließ sich infolge der gelben Farbe der Lösung kein genauer Wert ablesen.

0.1500 g Sbst.: 0.2510 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.3145 g Sbst. verbraucht. 16.5 ccm *n*/₅-NaOH.

Einwirkung von Sulfo-essigsäure auf Lignin.

Ein Gemisch von 50 ccm Essigsäure-anhydrid-Eisessig (1 : 1) und 5 ccm Schwefelsäure wurde bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raum-Temperatur wurden 4 g Lignin nach Freudenberg eingetragen. Die Farbe des Lignins wird im Laufe der Zeit nur wenig dunkler. Nachdem die Reaktionsmasse 14 Tage bei 34–35° gestanden hatte, wurde wie üblich aufgearbeitet.

Unlöslicher Rückstand: 4.5 g, braunes Pulver, schwefelfrei (59.61% C, 4.77% H). An Essigsäure hatte das Präparat 37.36% aufgenommen.

0.1196 g Sbst.: 0.2614 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 1.0486 g Sbst. verbraucht. 12.5 ccm *n*/₂-methylalkohol. NaOH.

Nach dem Verseifen mit *n*/₂-methylalkohol. Natronlauge ergab sich ein C- und H-Gehalt von 57.62% bzw. 5.32%, sowie 15.22% OCH₃.

0.1242 g Sbst.: 0.2624 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.1024 g Sbst.: 0.1180 g AgJ.

Aus der sauren, wäßrigen Lösung ließen sich keine Anteile isolieren, dagegen blieben beim Eindunsten des Chloroform-Auszuges 0.9 g eines phenolisch riechenden gelben Öls zurück, das 75.65% C, 8.45 % H, 1.73% OCH₃ besaß. Schwefel war nicht vorhanden

0.1305 g Sbst.: 0.3620 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 0.0184 g AgJ.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Hilfe diese Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich meinen ergebenen Dank aus. Gleichzeitig bin ich der van't-Hoff-Stiftung für die mir zuteil gewordene Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Berichtigungen.

Jahrg. 63, Heft 6, S. 1408, 30 mm v. o. (Formel III) lies „Fe(CO)_{2,3}en. pyr_x“ statt „Fe(CO)₂, pyr_x“.

Jahrg. 63, Heft 6, S. 1603, Fußnote 1), lies „S. 77“ statt „S. 771“.

Jahrg. 63, Heft 6, zwischen S. 1604 und S. 1605, im Text der (zur Abhandlung S. 1603 gehörigen) Abbildungen 1, 2, 3, 4 lies „CuK₂“ statt „K_a“.