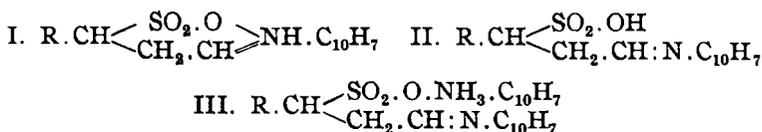


**303. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Lignins, XIII. Mittel.: Über die Trennung von Aldehyden und Ketonen durch  $\beta$ -Naphthylamin-hydrochlorid.**

(Eingegangen am 1. Juli 1930.)

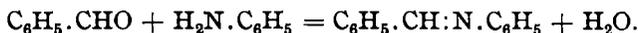
Das Reaktionsmittel, wodurch es möglich wurde, die  $\alpha$ -Lignosulfonsäure von den übrigen Verbindungen in der Sulfitablaue zu trennen, waren aromatische Basen in salzsaurer Lösung, wobei besonders  $\beta$ -Naphthylamin vorteilhaft war. Es zeigte sich, daß die Fällung, die dabei entstand, gleichzeitig ein Naphthylammoniumsalz und ein Kondensationsprodukt (I) zwischen  $\beta$ -Naphthylamin und einem Aldehyd war.



Diese Verbindung konnte in die isomere leichtlösliche Säure (II) und diese schließlich in das  $\beta$ -Naphthylaminsalz (III) übergeführt werden.

Dieses Salz hat im Gegensatz zu den erwähnten Anhydro- $\beta$ -naphthylaminsalzen der Lignosulfonsäure eine rote Farbe. Es fragt sich nun: Ist  $\beta$ -Naphthylamin ein eindeutiges Reaktionsmittel auf Aldehyde?

Die Reaktionsprodukte, die bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf Aldehyde entstehen, heißen gewöhnlich „Schiffsche Basen“, wiewohl es keine wirkliche Basen sind. Die Reaktion z. B. zwischen Benzaldehyd und Anilin verläuft nach der Formel:



Bei Verwendung der freien Basen verläuft die Reaktion nicht immer so einfach. Es ist daher zweckmäßig, die Base als Hydrochlorid zu verwenden und oftmals noch etwas Salzsäure zuzusetzen, welche die Reaktion beschleunigt. Es finden sich in der Literatur mehrere Angaben über solche Kondensationsprodukte<sup>1)</sup>. Man hat sie Aldehydine oder Anile benannt. Zweckmäßig kann man jede besondere Verbindung in der Weise benennen, daß man die Komponenten mit dem Präfix „Anhydro“ voran zusammenstellt. Die obenstehende Verbindung wird somit benannt: Anhydro-[benzaldehydanilin]. Tollens ist übrigens der erste, der dieses Namensprinzip benutzt.

Die Darstellung ist immer dieselbe gewesen.

In wäßriger oder alkoholischer Lösung werden der Aldehyd und das chlorwasserstoffsäure Salz der Base, oftmals unter Zusatz von etwas Salzsäure, zusammengegeben und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, oder mit Rücksicht auf die relative Schwerlöslichkeit des  $\beta$ -Naphthylaminhydrochlorids bei etwas erhöhter Temperatur. Die Flüssigkeit nimmt dabei als Regel sogleich eine gelbe Farbe an, und in kurzer Zeit ist die Reaktion abgelaufen und das Produkt ausgefallen. Ich habe Versuche mit den meisten im Handel zugänglichen Aldehyden gemacht. Mit ihnen ist immer  $\beta$ -Naphthylaminhydrochlorid kondensiert worden.

<sup>1)</sup> Dissertation von Ch. Wellington, Göttingen 1885.

$\beta$ -Naphthylamin und Ketone.

Werden Versuche mit Ketonen angestellt, so tritt keine sichtbare Reaktion ein, wenigstens binnen 24 Stdn., wenn die Lösungen kalt gehalten werden.  $\beta$ -Naphthylamin-hydrochlorid kann als empfindliches Reagens auf Aldehyd in Aceton benutzt werden, in welchem Falle die Lösung sogleich gelb wird.

Mit folgenden Ketonen sind Versuche angestellt und zwar mit negativen Resultaten: Aceton, Methyl-hexyl-keton, Allyl-aceton, Methyl-isopropyl-aceton, Acetonyl-aceton, Chlor-aceton, Acetophenon, Methyl-acetophenon, *p*-Methoxy-acetophenon.

Es scheint demnach, daß  $\beta$ -Naphthylamin-hydrochlorid als wertvolles Reagens zur Trennung von Aldehyden und Ketonen benutzt werden kann. Man findet nun auch, daß die Lignin-Reaktionen mit Salzen von aromatischen Aminen wahre Aldehyd-Reaktionen sind, ebenso daß das gelbe Naphthylaminsalz der Ligninsulfonsäure das Ergebnis einer Aldehyd-Reaktion ist.

 $\beta$ -Naphthylamin und Kohlenhydrate.

In bezug auf das Vorstehende war es von Interesse zu untersuchen, wie  $\beta$ -Naphthylamin sich zu den Kohlenhydraten verhält. Diese werden manchmal ganz allgemein nicht als wahre Aldehyde, sondern als ringförmige Bildungen: Pyranosen resp. Furanosen angesehen.

Läßt man  $\beta$ -Naphthylamin-hydrochlorid auf eine Lösung von Glucose einwirken, so muß die Lösung mehrere Stunden gekocht werden, bevor eine Einwirkung beobachtet werden kann, sogar nach Verlauf von einem Tag ist die Reaktion minimal. Findet die Einwirkung in 1–0.1-n. Salzsäure statt und bei gewöhnlicher Temperatur, so bemerkt man ebenfalls keine Reaktion, auch wenn die Lösung während mehrerer Tage steht. In diesen Umständen hat man einen weiteren Beweis, daß die Kohlenhydrate keine Aldehyde sind.

Wird aber die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, so nimmt die Reaktion in 1–2 Tagen je nach der Stärke der Säure ihren Verlauf, und es wird ein unlöslicher Körper von etwa demselben Aussehen wie Braunkohle gebildet. In derben Massen ist er fast schwarz.

Bei der Reaktion entsteht: Anhydro-[glucose-tri- $\beta$ -naphthylamin]:



Ber. C 77.83. Gef. C 77.74.

Bei der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl wird zu wenig Stickstoff erhalten.

Der Körper kann nur in unbedeutendem Grade methyliert oder acetyliert werden. Er gehört zu den beständigsten organischen Verbindungen. Bei hoher Temperatur wird er zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Er kann nur unvollständig von warmer konz. Salzsäure gespalten werden.

Sämtliche einfachen Kohlenhydrate verhalten sich in derselben Weise.

Anhydro-[arabinose-tri- $\beta$ -naphthylamin],  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 + 3\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} - 3\text{H}_2\text{O}$

Ber. C 80.0. Gef. C 79.11.

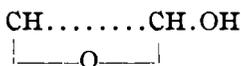
Xylose ist das Kohlenhydrat, das am leichtesten mit dem  $\beta$ -Naphthylaminsalz reagiert, so daß in 0.1-n. Salzsäure sogar bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur sehr allmählich und unvollständig eine Fällung entsteht. Diese ist:

Anhydro-[xylose-di- $\beta$ -naphthylamin].

Ber. C 70.0. Gef. C 70.5.

Wenn diese Anhydro-[Zucker-tri-naphthylamine] mit einer Zuckerlösung erhitzt werden, gehen sie in Anhydro-[Zucker-di- $\beta$ -naphthylamine] über. Nun weiß man, daß beim Erhitzen von Zucker auch mit verd. Salzsäure der Zucker allmählich sich verändert, obwohl der Verlauf der Reaktion nicht näher erkannt ist. Es ist aber leicht festzustellen, daß der Titer der Säure dabei steigt. Es verlaufen somit zwei Reaktionen gleichzeitig nebeneinander.

Wird 1 g Glucose mit der berechneten Menge  $\beta$ -Naphthylamin-hydrochlorid in 100 ccm 0.1-n. Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man etwa 48% der berechneten Ausbeute. Wenn die Säure 0.01-n. Stärke hat, erhält man 51% Ausbeute. Die erste Reaktion ist in 24 Stdn. abgelaufen, die zweite erfordert etwa 2 Tage. Es erscheint deswegen klar, daß die Bildung dieser Verbindungen durch eine Hydrolyse des Zuckers eingeleitet wird. Die Verbindung mit der Gruppe

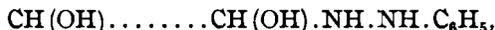


geht durch Wasser-Aufnahme in die Verbindung mit der Gruppe



über, welche unter Verlust von Wasser den Aldehyd-Komplex freilegt, der sich dann normal mit dem  $\beta$ -Naphthylaminsalz umsetzt.

Die Reaktion mit Phenyl-hydrazin nach Emil Fischer ist offenbar eine andere. Bei der Bildung des Hydrazons ist wahrscheinlich das erste Stadium eine direkte Vereinigung des Zuckers mit dem Phenyl-hydrazin.



welche Verbindung durch Verlust von Wasser in das Hydrazon übergeht. Auf verschiedenen Wegen kommt man somit zu demselben Resultat.

### 304. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins (XIV. Mitteil.).

(Eingegangen am 1. Juli 1930).

In einer Mitteilung von Fagerlind und mir<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß man mit Wasser allein aus dem Holz zwei Substanzen in einer Menge von etwa 2% des Trockengewichts des Holzes herauslösen kann, von welchen die eine in Chloroform, die andere in Alkohol löslich war. Die erste zeigte die quantitative Zusammensetzung des Coniferylalkohols:

Ber. C 66.7, H 6.7, Mol.-Gew. 180. Gef. C 66.1, H 6.5, Mol.-Gew. 231.

Das Mol.-Gew. ist etwas höher als berechnet gefunden worden. So verhält es sich auch mit den Mol.-Gew. von Coniferylalkohol aus Coniferin, mit Emulsin nach Tiemann hergestellt<sup>2)</sup>.

Die andere in Alkohol lösliche Verbindung wurde als eine dimere Form des Oxy-coniferylalkohols angesehen:

Ber. C 61.2, H 6.1, Mol.-Gew. 392. Gef. C 60.0, H 5.7, Mol.-Gew. 362.

<sup>1)</sup> Schriften d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker, Heft 2 [1911].

<sup>2)</sup> vergl. B. 56, 307 [1923].