

Dimethyl-naphthol wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Bei 205—210° (15 mm) ging ein farbloses, zähflüssiges Öl über, welches nach mehrstündigem Stehen im Exsiccator fest wurde. Ausbeute an rohem Naphthol: 1.2 g. Nach Abpressen auf Ton und Umlösen aus Benzin wurden helle, glänzende Blättchen erhalten. Das Naphthol ist in den üblichen Lösemitteln sehr leicht löslich. An der Luft färbt es sich schnell rötlich. Schmp. 114—115°.

0.1324 g Sbst.: 0.4064 g CO₂, 0.0826 g H₂O.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.72, H 6.98. Gef. C 83.71, H 6.98.

Beim Kuppeln mit Diazobenzolchlorid liefert das Naphthol einen anfangs hellroten, dann schnell nachdunkelnden Farbstoff, der zuerst schleimig ausfällt, beim Verreiben mit Essigester aber fest wird. Aus letzterem kristallisiert er nach 2-maligem Umlösen in bronzeglänzenden Nadeln. Schmp. 112°. Der Farbstoff ist in kalter Alkalilauge unlöslich, daher zweifellos ein *o*-Oxy-azofarbstoff.

0.1047 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₈H₁₆ON₂. Ber. N 10.14. Gef. N 10.01.

6. R. S. Hilpert und E. Littmann: Über Lignin-Bestimmung bei tiefen Temperaturen und die vollständige Hydrolyse des Strohes.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 24. November 1934.)

Kürzlich berichteten wir über die Einwirkung von Schwefelsäure auf gelöste Zucker¹⁾. Es hatte sich gezeigt, daß unter den Bedingungen, unter denen häufig Lignin-Bestimmungen vorgenommen werden, auch aus Zuckern Niederschläge entstehen, welche einen Lignin-Gehalt vortäuschen können. Wir haben bei der Fortsetzung der Beobachtungen festgestellt, daß der Einfluß der Temperatur sehr groß ist. Die in der ersten Mitteilung angegebenen Zahlen für die Menge des Reaktionsproduktes entsprachen der Wärme des Sommers. Sie nahmen mit sinkender Versuchstemperatur rasch ab und waren bei + 6° ganz gering (vergl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Temperatur	Fructose	Xylose	Natron-Zellstoff	Stroh
+ 60°	29.40	48.94	19.42	41.66 %
35—40°	25.44	49.25	13.13	33.10 %
+ 20°	18.30	13.14	1.85	17.64 %
	17.10	12.66	2.00	17.19 %
+ 6°	0.26	0.01	0.01	*) 17.74 %
Eis-Kochsalz-	0.00	0.00	0.00	2.45 %
Gemisch				3.33 %
(— 12° bis — 15°)				2.89 %

*) Die Fällung war eine hellbraune Substanz, zum größten Teil noch bestehend aus Kohlehydraten.

¹⁾ R. S. Hilpert u. E. Littmann, B. 67, 1551 [1934].

Auffallend ist besonders das Verhalten des ungebleichten Natron-Zellstoffes, der in der gleichen Versuchsreihe mit angesetzt worden war. Er enthält nach den üblichen Bestimmungen stets etwa 6% Lignin und läßt sich trotzdem bei + 6° bereits rückstandslos mit Schwefelsäure lösen²⁾.

Damit war der Weg gewiesen, um bei der Lignin-Bestimmung mit Schwefelsäure die Fällung der Kohlehydrate zu vermeiden und ein etwa vorhandenes Lignin in reiner Form zu erhalten.

Wir berichten hier zunächst über die Versuche mit Stroh. Die Temperatur von + 6° genügte hier allerdings noch nicht. Stroh enthält augenscheinlich noch empfindlichere Kohlehydrate und färbte sich selbst bei 0° noch dunkel. Beim Verdünnen und Aufkochen, wie es bei Lignin-Bestimmungen üblich ist, erhielten wir Niederschläge in Mengen von 16%, die aus Gemischen von Kohlehydraten mit Lignin bestanden. Dagegen gelang es unter - 10°, den Lösungs-Vorgang mit 72-proz. Schwefelsäure bis auf geringe, meist aus Asche bestehende Reste durchzuführen. Aus der Lösung schied sich beim Verdünnen mit Wasser wechselnde Mengen einer flockigen Substanz ab, die nach ihrer Zusammensetzung zweifellos noch zu den Kohlehydraten gehört. Sie unterscheidet sich aber von der Cellulose durch einen geringeren Gehalt an Wasser, annähernd entsprechend der Formel $2 C_6H_{10}O_5 - H_2O$. Es handelt sich entweder um Zwischenprodukte, die beim Abbau der hochmolekularen Zellsubstanz auftreten, oder um Bestandteile derselben, die sich in der Säure lösen und beim Verdünnen ausfallen. Abgesehen von diesem etwa 8-20% vom Stroh ausmachenden Niederschlag waren die Lösungen wasserhell und hinterließen nach dem Neutralisieren und Eindampfen eine hellgelbe Substanz, die Fehlingsche Lösung reduzierte. Es können also im Stroh keine größeren Mengen an Substanzen mit Lignin-Eigenschaften vorhanden sein.

Es fragt sich nur, ob man bereits ohne genaue Feststellung der Menge der gelösten Kohlehydrate schon zu dem Schluß kommen kann, daß die Stroh-Substanz ausschließlich zu dieser Verbindungsreihe zu rechnen ist. Da es bis heute keine Methode gibt, die Gesamtheit der Zucker in einem Gemisch quantitativ festzustellen, wird die Lösung dieser Aufgabe auch hier auf Schwierigkeiten stoßen. Außer dem Fehlen von Lignin im Hydrolysat sprechen noch zwei Tatsachen dafür, daß Stroh ausschließlich aus Kohlehydraten besteht. Zunächst nämlich der ganz analoge Einfluß, welchen die Temperatur auf die Lignin-Bildung aus Zucker und aus Stroh hat, und dann die Zusammensetzung der Stroh-Lignine, welche der der Zucker-Lignine entspricht.

Die Empfindlichkeit des Strohes gegen Schwefelsäure ist größer als die der Fructose, der nach unseren bisherigen Erfahrungen am meisten empfindlichen Monose. Falls also nicht eine besondere Bindung in der Polyose die Empfindlichkeit der Zucker gegen Säuren erhöht, ist anzunehmen, daß im Stroh bisher nicht bekannte Kohlehydrate vorkommen.

Damit ist jetzt für eine typisch verholzte Substanz der Nachweis geliefert, daß sie frei von Lignin im bisherigen Sinn ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

²⁾ Die schwedischen Chemiker, insbesondere Johansson, haben durchaus Recht, wenn sie die Lignin-Bestimmung bei Natron-Zellstoffen überhaupt verlassen und durch die Messung der Chlor-Absorption ersetzen.

Hydrolyse des Strohes.

1 g feingeschnittenes, mit Alkohol/Benzol extrahiertes Roggen-Stroh wurde in 100–200 g auf -10° abgekühlter Schwefelsäure mit 72% H_2SO_4 eingetragen die durch einen rasch rotierenden Flügel-Rührer dauernd durchgewirbelt wurde. Die Säure färbte sich sofort honiggelb und wurde deutlich viscos. Das Stroh ging schon innerhalb weniger Stunden in Lösung. Der Vorsicht halber wurde die Behandlung bisher immer 24 Stdn. fortgesetzt, dann schwammen in der Säure nur noch die Mineralbestandteile, die, wie bei der Veraschung, vollständig die äußere Form der Strohteile behielten. Ihre Abtrennung durch Filtration — der schwierigste Teil des Versuchs — gelang in Quarzfiltern, wobei durch Kühlung des Filters dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht über -5° stieg. Schon bei 0° färbte sich die Säure dunkel, bei genügender Kühlung blieb sie aber hellgelb. Der Boden der in einer Kälte-Mischung stehenden Saugflasche war mit Eis bedeckt, so daß jede Erwärmung der Säure durch Verdünnen vermieden wurde. Es schied sich ein weißlicher, flockiger Niederschlag aus, der abzentrifugiert und mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefel-Reaktion (Hepar-Probe) ausgewaschen wurde. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet. Der Rückstand auf dem Quarzfilter war dunkelbraun. Der genaue Asche-Gehalt und die Ursache der Färbung sollen noch festgestellt werden.

Wir geben im einzelnen noch folgende Versuchsdaten:

Elementaranalyse der flockigen Substanz aus zwei verschiedenen Ansätzen:

I. 0.0430 g Sbst.: 0.0632 g CO_2 , 0.0198 g H_2O , 0.0060 g Asche. — II. 0.0512 g Sbst.: 0.0849 g CO_2 , 0.0266 g H_2O , 0.0008 g Asche.

Gef. (ber. auf asche-freie Sbst.:	C	H
	I) 46.58, II) 45.94,	5.98, 5.90.
Ber. für $C_6H_{10}O_5$	44.42,	6.22.
$2C_6H_{10}O_5 - H_2O$	47.04,	5.93.

7. L. v. Vargha: Über die Konstitution des Monobenzal-*d*-sorbit's. Eine Synthese der *l*-Xylose.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität, Szeged.]
(Eingegangen am 28. November 1934.)

Nachdem die Arbeiten, welche die Konstitutions-Aufklärung der Monosaccharide zum Ziele hatten, so gut wie abgeschlossen sind, bleibt eine weitere Aufgabe der Forschung, neue Wege zu finden, welche die Überführung der Zucker ineinander, d. i. auch die Synthese seltener Zucker, ermöglichen. Ein geeignetes Ausgangsmaterial zu solchen synthetischen Arbeiten haben wir in dem Monobenzal-*d*-sorbit erblickt, nachdem unsere Bemühungen, ein dem 1,2-Monoaceton-*d*-mannit¹⁾ analoges *d*-Sorbit-Derivat mittels der Borsäure-Methode herzustellen, nicht zum Erfolg geführt hatten. Diese, zuerst von J. Meunier²⁾ 1890 beschriebene Verbindung von bisher unbekannter Konstitution, kann aus *d*-Sorbit und Benzaldehyd in Gegenwart von verd. Salzsäure in einheitlich krystallisierter Form leicht hergestellt werden.

¹⁾ L. v. Vargha, B. 66, 1394 [1933].

²⁾ J. Meunier, Compt. rend. Acad. Sciences 110, 577 [1890].