

etwa 15% des Gesamtinhalts vorhanden ist. Von diesem wird unter Vorichtsmaßregeln mit Rücksicht auf die Wasserdampfempfindlichkeit des Materials abgegossen. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die oben angegebenen Qualitätssprünge nur dann gewährleistet sind, wenn man nicht nur die dort angegebenen Mengenverhältnisse, sondern auch die absoluten Mengen einhält. Bei Verwendung geringerer Mengen werden die Ausfrierverhältnisse, wie wir beobachtet haben, für die Qualitätssprünge leicht ungünstiger.

Vermeidung von Luftfeuchtigkeit: Reiner Eisessig ist sehr hygroskopisch. Durch nur kurze Berührung mit der Außenluft erleiden die besten Präparate eine erhebliche Qualitätsverminderung. Daher können Präparate von der Qualität Schmp. $\geq 16.59^0$ nicht umgegossen werden, sondern müssen mit einer Gummiballvorrichtung und trockner Luft (CaCl_2) übergedrückt werden. Auf sorgsame Entfernung der Wasserhäutchen auf der Oberfläche der benutzten Gefäße durch Befächeln mit der leuchtenden Flamme ist weiterhin zu achten. Zur Kennzeichnung der hygroskopischen Empfindlichkeit mögen folgende Beobachtungen dienen:

Qualitätsverminderung durch einmaliges Umgießen einer Meßprobe:

von 16.619⁰ auf 16.578⁰; $\Delta T = 0.041^0$
 von 16.142⁰ auf 16.108⁰; $\Delta T = 0.034^0$.

Qualitätsverminderung infolge zehnmaliger Entnahme kleiner Mengen mit der Pumpvorrichtung aus der Vorratsflasche (Jenaer Glas, dickwandig; Verschuß: prall sitzender, elastischer Gummistopfen):

von 16.635⁰ auf 16.604⁰; $\Delta T = 0.031^0$.

Beim Gebrauch von reinem wasserfreien Eisessig für Präzisionsmessungen usw. empfiehlt es sich daher, in größeren Mengen vorrätig nur die etwas schlechtere Qualität (frakt. Dest.) zu halten und diese nur kürzere Zeit vor Gebrauch auszufrieren!

Schmelzpunkt des reinsten Eisessigs: Im Laufe unserer Untersuchungen hatten wir immer wieder Gelegenheit, den Schmp. des reinsten Eisessigs zu prüfen, der sich durch mannigfaltige Variation aller von uns benutzten Verfahren nicht mehr steigern ließ. Wir geben ihn daher in Übereinstimmung mit unseren früheren Bestimmungen²²⁾ an zu:

Schmelzpunkt von Eisessig (reinst) = $16.635^0 \pm 0.002$.

380. R. S. Hilpert und W. Hansi: Über den alkalischen Abbau des Fichtenholzes, III. Mittel.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
 (Eingegangen am 16. September 1937.)

Wie wir kürzlich mitteilten¹⁾, gelingt es, Fichtenholz bis auf einen Rest von etwa 8—10% in Lösung zu bringen, wenn man es mit hochkonzentriertem Alkali behandelt. Wir haben diese Reaktion weiter untersucht, um ihre Abhängigkeit von der Konzentration der Natronlauge

²²⁾ B. **63**, 518 [1930].

¹⁾ Hilpert u. Peters, B. **70**, 113; II. Mittel. **70**, 514 [1937].

und der Zeitdauer kennen zu lernen. Ferner sollte festgestellt werden, ob der Schwefelkohlenstoff, den wir früher unmittelbar zur Bildung des Xanthogenats zugesetzt hatten, den Verlauf der Reaktion beeinflusst. Es ergab sich zunächst ganz eindeutig, daß die Menge der in Lösung gehenden Substanz ausschließlich von dem Verhältnis Wasser zu Natriumhydroxyd abhängt, nicht dagegen von der Reaktionsdauer. Wie bei den früheren Versuchen war auch dieses Mal die Mindestmenge an Rückstand 8%, die sofort zunahm, sobald die Wassermenge auch nur wenig gesteigert wurde. Die Zeit wurde variiert zwischen 12 Stdn. bis zu 8 Tagen, ohne daß eine sichtbare Einwirkung auf den Verlauf beobachtet werden konnte. Bei Parallelversuchen unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff ergab sich der gleiche Verlauf (vergl. Tab. 1).

Tabelle 1.

Fichtenholzschliff g	NaOH g	Gewichtszunahme g	Rückstand	CS ₂ ccm	Zeit
5	15	15	8	2	12 Stdn.
5	15	15	8	—	24 Stdn.
5	15	20	16	3	8 Tage
5	15	20	16	—	8 Tage
10	30	45	20	4	12 Stdn.
	NaOH/KOH 1:1				
5	16	12	24	—	12 Stdn.

Aus den alkalischen Lösungen wird ein Teil der gelösten Substanz durch Säuren wieder abgeschieden. Es zeigte sich allgemein, daß diese Menge um so geringer wurde, je höherprozentig das Alkali vorher angewandt worden war. Am geringsten ist also die Ausbeute da gewesen, wo auch der kleinste Rückstand geblieben war. In der Lösung sind jedenfalls noch hochmolekulare Komplexe vorhanden, denn bei Zusatz von Natriumchlorid nimmt die Menge der Ausscheidung zu.

Tabelle 2.

Rückstand %	Ausgefällt mit	Ausgefälltes Produkt %	In Lösung geblieben %	CS ₂
16	H ₂ SO ₄	50	34	ohne
13	H ₂ SO ₄	49	38	mit
16	H ₂ SO ₄	44	40	mit
16	H ₂ SO ₄	44	40	ohne
12	H ₂ SO ₄	42	46	ohne
8	H ₂ SO ₄	38	54	mit
8	H ₂ SO ₄	34	58	ohne
	H ₂ SO ₄			
10	+ 20-proz. NaCl-Lösung	60	30	mit

Hier hört aber die Analogie bei den Parallelversuchen mit oder ohne Schwefelkohlenstoff auf. Während wir nämlich früher aus dem Xanthogenat durch Ansäuern eine Substanz isoliert haben, welche in ihrer Zusammen-

setzung zwischen Cellulose und Holz stand, haben wir durch die gleiche Behandlung der alkalischen Lösung ohne Schwefelkohlenstoff Fällungen erhalten, die die elementare Zusammensetzung des Fichtenholzes besaßen. Die Methoxylzahlen zeigen einen bestimmten Gang. Bei den Ansätzen mit größter Alkalikonzentration waren sie etwa gleich der des Fichtenholzes. Dagegen waren sie höher, wenn die Alkalikonzentration schwächer gewesen war. Der höchste Wert wurde mit 5.7% OCH_3 bei dem Versuch erreicht, bei dem der Abbau des Holzes am geringsten war.

Tabelle 3.

Ausgefälltes Produkt	OCH_3 des ausgefällten Produktes	Lignin	OCH_3 des Lignins	CS_2	C	H
%	%	%	%		%	%
30	4.82	25.8	13.8	mit	—	—
44	5.25	24.1	14.62	ohne	50.67	6.28
44	5.42	26.7	14.65	mit	45.82	6.01
49	5.56	26.6	13.32	mit	—	—
50	5.7	25.5	13.18	ohne	50.23	6.18

Wir haben nun diese Fällungen mit den üblichen Mitteln auf Lignin verarbeitet, wobei sich gewisse, wenn auch nicht sehr große Unterschiede gegenüber dem unveränderten Holz ergaben. Während aus Fichtenholz normalerweise 29—30% Lignin entstehen, waren es bei den Fällungen nur 24 bis höchstens 27%, und der Methoxylgehalt dieser Lignine lag allgemein 1% niedriger als bei den direkt aus Holz hergestellten Ligninen. Das gilt insbesondere für die Fällungen, deren Methoxylgehalt höher als der des Holzes war. Dieser Unterschied kann also nicht auf einen vermehrten Gehalt an Lignin zurückgeführt werden. Die früher gemachte Beobachtung, daß bei Zusatz von Schwefelkohlenstoff die mit Säuren erhaltene Fällung der Cellulose näher steht, haben wir diesmal wieder bestätigen können. Wenn die Xanthogenierung auch den äußeren Verlauf des Lösungsvorganges nicht ändert, so wird doch die gelöste Substanz durch sie stark beeinflusst.

Die über den Säurefällungen stehenden Lösungen sind schwach gefärbt und ganz farblos, wenn mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet worden ist. Wenn man die Methoxylzahl als Maß für das Lignin betrachtet, so enthalten die Lösungen einen großen Anteil desselben, der 40—50% und in einzelnen Fällen bis zu 60% beträgt. Dieses Lignin ist aber gelöst, und die geringe Färbung bzw. Farblosigkeit der Lösung kann man so erklären, daß das Lignin in einer nicht polymerisierten Form vorliegt. Es muß sich aber abscheiden, wenn diese Lösungen in dem Maß angesäuert werden, wie dies bei der Darstellung der Lignine aus Holz geschieht. Wir haben diesen Versuch sowohl mit Schwefelsäure wie mit Salzsäure durchgeführt, indem die alkalischen Lösungen unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung langsam auf diesen Säuregrad gebracht wurden. Unter Dunkelfärbung bildeten sich geringe Mengen an Niederschlägen, die aber beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren wieder in Lösung gingen, so daß keine meßbaren Mengen isoliert werden konnten. Allerdings besteht noch ein Unterschied gegenüber den normalen Umständen, unter denen man Lignin darstellt. Die Anwendung konzentrierter Alkalien bedingt die Bildung großer Mengen von Salzen, die

immerhin die Ligninbildung ungünstig beeinflussen konnten. Wir haben daher Fichtenholz bei Gegenwart von Natriumsulfat und auch Natriumacetat in annähernd gleichen Mengen mit Säuren behandelt, wie sie bei den Rückstandslösungen vorhanden waren. Aber auch unter diesen Umständen wurde die gleiche Menge an Lignin aus Holz erhalten wie bei Säure allein. Nicht die Salze sind also die Ursache dafür, daß aus den alkalischen Lösungen kein Lignin entsteht, sondern die chemischen Eigenschaften der gelösten Substanz. Dieser Anteil bildet nur in der Bindung Lignin, in der er im Holze vorhanden ist. Wird diese Bindung gelöst, so hört auch die Ligninbildung mit Säuren auf. Daraus folgt, daß die Ligninbildung aus Fichtenholz nicht allein auf die Anwesenheit an sich empfindlicher Zucker, wie Xylose und Fructose, zurückzuführen ist, denn diese hätten im freien Zustand unter Einwirkung der Säure reagieren müssen.

Es ist auch nicht anzunehmen, daß Phenole mit ungesättigten Seitenketten vorhanden sind. Wie wir schon kürzlich nachgewiesen haben²⁾, bilden Holz und Lignin keine Quecksilberverbindungen, wie sie für aromatische Gruppen charakteristisch sind. Besonders leicht tritt das Quecksilber in den Kern der Phenole ein. Bei Anwendung eines Überschusses an Quecksilbersalz bilden sich hierbei meist bereits in der Kälte, rascher beim Erwärmen, in Wasser ganz unlösliche Quecksilberverbindungen, bei denen mehrere Quecksilberreste in den Kern eintreten. Anders verläuft die Reaktion bei Vorhandensein ungesättigter Seitenketten, da diese zunächst unter Bildung von Quecksilber oxydiert werden. Unsere früheren Versuche waren mit Holz und Lignin ausgeführt worden, bei denen man den Einwand erheben kann, daß sie infolge ihrer Unlöslichkeit dem Eintritt des Quecksilberrestes unüberwindlichen Widerstand entgegensetzen. Wir haben daher die alkalischen Holzlösungen mit Essigsäure angesäuert und sie dann mit Quecksilberacetat versetzt. Weder in der Kälte noch beim Erwärmen erfolgte eine Abscheidung. Also können Phenole ohne und mit ungesättigten Seitenketten nicht vorhanden sein. Selbst wenn man annehmen will, daß hier Phenole mit ganz anomalen Eigenschaften vorhanden seien, so läßt sich das gegenüber den folgenden Feststellungen nicht aufrecht erhalten. Durch Schwefelwasserstoff läßt sich das gesamte Quecksilber ausfällen. Im Filtrat war nach Zerstörung der organischen Substanz mit Salpeter-Salzsäure kein Quecksilber nachzuweisen. Daß dies nicht auf die Bildung eines unlöslichen Phenolquecksilbersulfids zurückzuführen ist, geht daraus hervor, daß auch mit Alkali das Quecksilber ganz ausgefällt werden kann. Ein mercuriertes Phenol hätte hierbei das lösliche Hydroxyd bilden müssen. Innerhalb des Gesamtholzes bildet aber dieser in Alkali gelöste und mit Säuren nicht ausfällbare Teil genau so Lignin wie die anderen Anteile. Man wird es daher in beiden Fällen als Reaktionsprodukt betrachten müssen.

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen die schon früher ausgesprochene Feststellung, daß die als Lignin bezeichneten Produkte kein Bestandteil des Holzes, sondern Reaktionsprodukte sind, und daß das Vorhandensein von aromatischen Gruppen in größeren Mengen sehr unwahrscheinlich ist.

Man hat schon früher Holz bei nicht zu hoher Temperatur mit Alkali behandelt und festgestellt, daß hierbei Produkte in Lösung gehen, die Kohlehydratcharakter besitzen. Man bezeichnet diese Substanzen als Holzgummi

²⁾ Hilpert, Littmann u. Wienbeck, B. 70, 560 [1937].

oder Hemicellulosen und betrachtet sie als Bestandteile des Holzes. Aus unseren Versuchen ergibt sich, daß die Menge des in Lösung gehenden Produktes von der Konzentration des Alkalis abhängt, und wenn diese genügend gesteigert wird, so wird auch das Holz fast ganz in Lösung gebracht. Es handelt sich also bei der Gruppe der Holzgummis nur um Reaktionsprodukte, deren Entstehen an die früher zufällig gewählten Reaktionsbedingungen geknüpft ist.

Beschreibung der Versuche.

Die Ausführung der Versuche erfolgte entspr. den Vorschriften in der II. Mitteil.¹⁾ Es wurde entwachstes Fichtenholz benutzt, das in einer Kreuzschlagmühle in feinste Verteilung gebracht worden war. Das Wasser wurde als Wasserdampf zugeführt und seine Menge durch Gewichtszunahme bestimmt. Nach Zugabe des Wassers wurde die Masse bei Zimmertemperatur aufbewahrt und nach der in der Tabelle angegebenen Zeit weiter verarbeitet. Bei den Versuchen ohne Schwefelkohlenstoff wurde das Ätznatron durch Versetzen mit Wasser langsam verdünnt und die Lösung vom Rückstand durch Zentrifugieren abgetrennt. Beim Versetzen mit Säure fielen aus der Lösung gelblich-weiße Flocken aus, welche unter Abzentrifugieren oder Dekantieren zunächst neutral gewaschen wurden. Trocknung bei 100° im Vak. Die getrocknete und gepulverte Substanz war dunkel gelblich gefärbt.

Die Ligninbestimmungen wurden sowohl mit 42-proz. Salzsäure wie mit 72-proz. Schwefelsäure in der üblichen Weise durchgeführt. Es ergab sich zwischen beiden kein merkbarer Unterschied.

Verarbeitung der Restlösungen auf Lignin: Die nach dem Abfiltrieren der Niederschläge hinterbleibenden Lösungen, die schwach gelblich waren, wenn ohne Schwefelkohlenstoff, dagegen farblos, wenn mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet worden war, wurden sowohl mit Salzsäure wie mit Schwefelsäure auf Lignin verarbeitet. Zu diesem Zweck wurde ein langsamer Strom von Chlorwasserstoff unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet, worauf nach 24-stdg. Stehenlassen mit Wasser verdünnt und aufgekocht wurde. Der geringe Niederschlag ging hierbei fast ganz in Lösung und beim Abfiltrieren hinterblieben so geringe Mengen, daß ihre weitere Untersuchung unmöglich war. Mit Schwefelsäure wurde in der gleichen Weise verfahren, wobei dasselbe Ergebnis erhalten wurde. Um die Möglichkeit auszuschalten, daß die Verdünnung eine wesentliche Rolle spielt, wurde eine mit Essigsäure neutralisierte Lösung zur Trockne eingedampft und erst dann mit überkonzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure auf Ligninbildung untersucht. Auch in diesem Falle genügten die Mengen an Reaktionsprodukten nicht, um die Untersuchung zu ermöglichen.

Versuche zur Herstellung von Quecksilberverbindungen: Zur Darstellung der Quecksilberverbindungen wurde nicht mit Mineralsäure, sondern sofort mit Essigsäure zur Abscheidung der flockigen Substanz versetzt, nach deren Entfernen der Lösung Eisessig und Quecksilberacetat in einer solchen Menge zugefügt wurden, daß mehr als zwei Äquivalente Quecksilber zum Eintritt in den Kern zur Verfügung stehen mußten. Auch nach 48-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur und 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade war keine Ausscheidung zu bemerken. Mit Natronlauge oder Schwefelwasserstoff wurde das gesamte Quecksilber ausgefällt. Nur bei längerem

Kochen mit Eisessig schied sich metallisches Quecksilber ab, eine Erscheinung, die in der gleichen Weise beim Kochen von einfachen Zuckern mit Quecksilberacetat und Essigsäure eintritt. Es kann daher hieraus kein Hinweis auf das Vorhandensein von doppelten Bindungen entnommen werden. Wohl aber kann man den Schluß ziehen, daß in den Lösungen bereits weitgehend abgebaute Kohlehydrate vorhanden sind.

381. Otto Mumm und Friedrich Möller: Versuche zur Theorie der Allyl-Umlagerung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

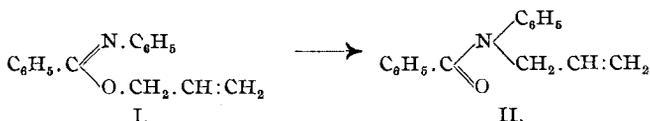
(Eingegangen am 7. Oktober 1937.)

Allyläther von Phenolen und Enolen lassen sich, wie I. Claisen und seine Mitarbeiter¹⁾ gefunden haben, bekanntlich leicht in die entsprechenden *C*-Allyl-Verbindungen umlagern. So wandelt sich Phenol-allyläther in *o*-Allylphenol um,



und Acetessigester-allyläther liefert entsprechend den *C*-Allyl-acetessigester. Besonders zur Darstellung allylierter Phenole hat diese schöne Synthese sich sehr bewährt.

Um in den Chemismus der Allyl-Umlagerung tiefer einzudringen, schien uns jedoch die Umlagerung eines am Sauerstoff allylierten Säureamides in die entsprechende Verbindung mit Allyl am Stickstoff, z. B. von *N*-Phenylbenzimidino-allyläther (I) in Benz-phenyl-allyl-amid (II) besser geeignet, weil hier wirklich nur der Allyl-Rest wandert und nicht, wie in den anderen Fällen, gleichzeitig auch noch ein Wasserstoffatom.



Derartige Stoffe waren zwar bisher noch nicht dargestellt worden, aber an entsprechenden Verbindungen mit anderen Kohlenwasserstoffresten oder Säureradikalen am Sauerstoff hatte man diese Umlagerung eingehend studiert²⁾, und es unterlag deshalb kaum einem Zweifel, daß sich auch die gewünschte Reaktion würde realisieren lassen.

Tatsächlich ließ sich der *N*-Phenyl-benz-imino-allyläther (I) aus Benzanilid-imidchlorid und Na-allylat ohne Schwierigkeit gewinnen und ver-

¹⁾ Claisen, B. **45**, 3157 [1912]; Claisen u. Eisleb, A. **401**, 21 [1913]; Claisen, A. **418**, 69 [1919]; Claisen u. Tietze, B. **58**, 275 [1925]; Claisen, A. **442**, 210 [1925]; Claisen u. Tietze, B. **59**, 2344 [1926].

²⁾ vergl. z. B. W. Wislicenus u. M. Goldschmidt, B. **33**, 1467 [1900]; H. L. Wheeler u. Mitarb., Amer. chem. Journ. **18**, 355, 540 [1896]; **30**, 24 [1903]; Mumm, Hesse u. Volquartz, B. **48**, 379 [1915]; A. W. Chapman, Journ. chem. Soc. London **127**, 1992 [1925]; **1927**, 1743.