

II. Geringe Umesterung.

Diese wurde bei den Äthylestern der 1) 2-Methoxy-[thionaphthen-S-dioxyd]-carbonsäure-(2) (K)¹⁶⁾ und der 2) Phenyl- α -cyan-malonsäure beobachtet.

1) Der aus einem Ansatz mit 5 g zurückgewonnene Ester (4.2 g) hatte den Schmp. 100—112°, weitere 0.4 g Schmp. 85—92° gegenüber dem Schmp. 115—116° des Ausgangsesters. Die Umesterung betrug nach den Jodoformproben geschätzt aber doch nur um 3%. Es zeigte sich, daß die Doppelbindung zum Teil Methanol angelagert hatte, und so das Dimethylacetal des Ketosäureesters entstanden war. Und zwar stimmten die Analysenwerte von C, H, S und OC₂H₅ auf ein Gemisch von etwa 1 Mol. Acetal und 4 Mol. Ausgangsester.

2) Die letzte Methanolfraction gab positive Jodoformprobe, der Ester einen kleinen Vorlauf. Die Höhe der Umesterung dürfte etwa 1% betragen haben.

180. Adelheid Kofler und Ludwig Kofler: Zur Beurteilung der Reinheit organischer Substanzen.

[Aus d. Pharmakognost. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 28. Juni 1941.)

Bei der Schmelzpunktsbestimmung zum Zweck der Reinheitsprüfung achtet man vor allem darauf, ob das Schmelzen sich über einen kürzeren oder längeren Temperaturbereich hinzieht. R. Wegscheider¹⁾ verlangt die Angabe des Schmelzintervalls. A. Stock²⁾ beobachtet drei Werte: die Temperatur, bei der die Substanz feucht wird, bei der sie sintert und bei der sie vollständig geschmolzen ist. M. Lehmann³⁾ bezeichnet den Beginn des Schmelzens als Sinterung, H. Rheinboldt⁴⁾ als Auftauen. Das Vorgehen in der Praxis ist nicht einheitlich, häufig wird nur von einem unscharfen Schmelzpunkt gesprochen.

Unter dem Mikroskop ist der Beginn und der Verlauf des Schmelzens deutlicher zu sehen und infolgedessen die Reinheit besser zu beurteilen als bei der üblichen Bestimmung im Capillarröhrchen. Auf diese naheliegende Tatsache wurde schon von anderen Autoren (z. B. von Tammann) und von uns wiederholt kurz hingewiesen. Hier sollen nun Überlegungen und Beobachtungen mitgeteilt werden, die für die Reinheitsprüfung auf dem Heizmikroskop von Bedeutung sind.

Zur Durchführung der Schmelzpunkts-Mikrobestimmung wird eine kleine Probe der Substanz zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Mikroskop erwärmt. Dabei läßt sich der Schmelzpunkt auf verschiedene Art ermitteln⁵⁾ 6). Bei der „durchgehenden“ Arbeitsweise wird eine Probe der verriebenen Substanz fortlaufend bis zum vollständigen Schmelzen

¹⁶⁾ F. Arndt u. C. Martius, A. 499, 228 [1932].

¹⁾ Chem.-Ztg. 29, 1224 [1905].

²⁾ B. 42, 2059, 2062 [1909].

³⁾ Chem.-Ztg. 38, 388 [1914].

⁴⁾ H. Rheinboldt, K. Hennig u. M. Kircheisen, Journ. prakt. Chem. [2] 111, 242 [1925].

⁵⁾ L. Kofler, Angew. Chem. 51, 703 [1938].

⁶⁾ L. Kofler, Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen, Beiheft zur Ztschr. d. VDCh, Nr. 36 [1940].

erhitzt. Bei der Bestimmung im „Gleichgewicht“ unterbricht man die Heizung vor dem Schmelzen der letzten Krystallreste. Bei geringer Unterkühlung beginnen die Krystallreste sofort zu wachsen und können durch neuerliches Anheizen wieder zum Abschmelzen gebracht werden. Durch mehrmaliges Aus- und Einschalten der Heizung kann man den Gleichgewichtszustand zwischen fester und flüssiger Phase genau einstellen.

Unreinheit einer Substanz äußert sich bei der durchgehenden Arbeitsweise durch vorzeitiges Schmelzen einzelner Teilchen. Von mehreren Autoren^{7) 8) 9) 10) 11)} wurde der Korngröße ein maßgebender Einfluß auf den Schmelzpunkt zugeschrieben, da bei feinsten Verteilung der veränderte Oberflächenruck ein früheres Schmelzen kleinster Teilchen bedingen soll. G. Tammann¹²⁾ und F. Meissner¹³⁾ haben an einer besonderen Versuchsanordnung gezeigt, daß dieser Einfluß erst bei sehr geringer Korngröße, nämlich bei $0,8\mu$ zur Wirkung kommt und auch hier nur etwa $0,5^\circ$ beträgt. Sieht man also bei unserer Arbeitsweise vorzeitiges Schmelzen, so ist dies nicht auf geringe Korngröße, sondern auf das Vorhandensein von Beimengungen zurückzuführen. Dementsprechend beobachtet man häufig größere Klümpchen vor den kleinsten Körnern schmelzen, wenn dort die Beimengungen mehr angereichert sind.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes im „Gleichgewicht“ erhält man bei einem unreinen Stoff verschiedene Werte, je nachdem ob man das Gleichgewicht bei noch geringer flüssiger Phase oder an letzten kleinsten Krystallresten einstellt. Die „Streuungen“⁶⁾, die man bei der Schmelzpunkts-Mikrobestimmung so häufig beobachtet, sind darauf zurückzuführen, daß keines der üblichen Laboratoriums- und Handelspräparate vollständig rein ist. Um besser reproduzierbare Werte zu erhalten, bestimmen wir möglichst das „letzte“ Gleichgewicht, indem wir warten, bis in den Schmelztropfen nur noch kleinste Krystallreste erhalten sind, mit denen wir dann das Gleichgewicht einstellen.

Auf die Schwierigkeit der Beschaffung reiner Präparate wurde schon oft, z. B. von R. Wegscheider¹⁾ und von G. Tammann hingewiesen. Um bei der Bestimmung des Schmelzpunktes den Einfluß der Beimengungen auszuschalten, bestimmt G. Tammann¹⁴⁾ an einer geeigneten Apparatur die Volumisobare und kann dadurch die Schmelzpunkte des idealreinen Stoffes auf $\pm 0,1^\circ$ (N. Ssobolewa¹⁵⁾) errechnen. G. Tammann¹⁴⁾ gibt ferner als feines Kriterium für die Reinheit die Prüfung der Schmelzdrucke an und sagt, daß es häufig schwierig sei, sich von einem Stoff ein Präparat zu verschaffen, für das sich die Schmelzdrucke um nur 10—20 kg unterscheiden, wenn das eine Mal $\frac{1}{10}$, das andere Mal $\frac{9}{10}$ des Stoffes geschmolzen sind.

Eine besonders empfindliche Reinheitsprüfung ermöglicht die Beobachtung des Schmelzvorganges an erstarrten Schmelzen. Diese beruht auf der bei langsamem Erstarren in der Nähe der Schmelztemperatur

⁷⁾ W. Ostwald, *Ztschr. physik. Chem.* **22**, 289 [1879].

⁸⁾ P. Pawlow, *Ztschr. physik. Chem.* **65**, 1,545 [1909]; **74**, 562 [1910].

⁹⁾ P. T. v. Weimarn, *Kolloid-Ztschr.* **8**, 133 [1911]; zit. nach J. Honben, *Methoden d. organ. Chemie*, 3. Aufl., Leipzig 1925, Bd. 1, S. 775.

¹⁰⁾ C. Doelter, *Ztschr. Elektrochem.* **18**, 578 [1910] (*C.* **1911** II, 1203).

¹¹⁾ H. Leitmeier, *Zbl. Mineral., Geol.* **1918**, 513 (*C.* **1918** II, 1453).

¹²⁾ *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **110**, 166 [1920].

¹³⁾ *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **110**, 169 [1920].

¹⁴⁾ *Aggregatzustände*, Leipzig 1923, S. 86 usw..

¹⁵⁾ *Ztschr. physik. Chem.* **42**, 75 [1903].

(Tammann) eintretenden Entmischung der in der Schmelze gelösten Stoffe. Für dieses Verfahren eignen sich nur Stoffe, die unzersetzt schmelzen und nicht isomorph sind. Man läßt eine genügend große Probe der Substanz zwischen Deckglas und Objektträger bis auf kleinste Reste schmelzen, schaltet dann die Heizung ab und läßt auf dem Heitzisch langsam erkalten. Dabei wachsen die Reste zu großen Krystallen heran. Die in der Schmelze vorhandenen Luftblasen werden größer und durch die Krystallisationsvorgänge verzerrt. Außerdem entstehen mit zunehmendem Erstarren neue, zuerst winzige Bläschen, die bei weiterem Wachsen der Krystalle sich zu äußerst flachen, oft stark verästelten Vakuolen vergrößern. Sie entstehen naturgemäß in dem zuletzt erstarrenden Anteil der Schmelze und liegen dem Deckglas oder dem Objektträger an oder, bei plattenartigen Krystallisaten, oft in mehreren Lagen übereinander. Um eine möglichst vollständige Krystallisation zu gewährleisten, bleiben die Präparate vor der weiteren Untersuchung mehrere Stunden liegen. Bei neuerlichem Erwärmen eines derartig hergestellten Präparates kann man folgende Erscheinungen beobachten: Die Vakuolen zeigen bereits viele Grade unterhalb des Schmelzpunktes Veränderungen des Umrisses, oft ruckartig, was im Anfangsstadium als Umlagerungserscheinungen über die dampfförmige Phase zu deuten ist. Später, noch immer viele Grade unterhalb des Schmelzpunktes, werden einzelne Teile der unregelmäßig begrenzten Vakuolen abgeschnürt, gleichzeitig beginnen sie unter ruckartigen Hin- und Herbewegungen ihren Platz zu verändern, was auf das Vorhandensein von Flüssigkeit schließen läßt. Bei weiterem Erwärmen wird das Wandern der nun kreisförmigen Bläschen noch lebhafter, sie werden dabei immer kleiner, und viele verschwinden vollständig, bevor der Schmelzvorgang beendet ist.

Um den Einfluß der Feuchtigkeit und der Wasserhaut des Glases auszuschalten, wurden bei darauf gerichteten Versuchen die Substanzen, die Objektträger und die Deckgläser scharf getrocknet. Außerdem wurden auch Versuche mit Objektträgern und Deckgläsern aus Quarzglas angestellt. Die Ergebnisse waren die gleichen.

In Tafel 1 sind die Beobachtungen an mehreren Präparaten verschiedener Stoffe zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Temperaturen des Schmelzbeginnes ein-

Tafel 1.

	Schmelzen einzelner Teilchen	Schmp.-Gleichgewicht	Vakuolenwandern
Diphenyl cryst.	55°	69°	45°
Diphenyl cryst. umkrystall.	67°	69.5°	55°
Diphenyl reinst, Sonderpräp.	69.5°	70°	62°
Diphenylamin puriss. albiss.	52°	53.5°	48°
Diphenylamin pro analysi	53°	53.5°	51°
Naphthalin albiss.	wegen Sublimation undeutlich	80.5°	75°
Naphthalin puriss. cryst. pro us. int.	wegen Sublimation undeutlich	81°	78°
<i>m</i> -Dinitro-benzol reinst	90°	91°	85°
<i>o</i> -Dinitro-benzol reinst	117°	118°	112°

zelter Teilchen eingetragen, in der zweiten die mit dem letzten Gleichgewicht erhaltenen Schmelzpunkte und in der dritten Spalte die Temperaturen, bei denen das erste Auftreten von Schmelze durch das Wandern der Vakuolen wahrnehmbar wird. Das erste von den drei angeführten Diphenylpräparaten entstammte dem Handel und zeigte ein vorzeitiges Schmelzen einzelner Teilchen bei 55° und ein Wandern der Vakuolen bei 45°. Durch Umkrystallisieren wurde daraus das zweite Präparat mit einem wesentlich höheren Reinheitsgrad gewonnen. Am reinsten ist das dritte Diphenylpräparat, das von der Firma Merck in dankenswerter Weise eigens für uns gereinigt wurde. Bei den zwei Präparaten von Diphenylamin und den zwei Präparaten von Naphthalin zeigte sich, gemessen an der Temperatur des Vakuolenwanderns, ein deutlicher Unterschied im Reinheitsgrad.

Die beim Wandern der Vakuolen beobachteten Temperaturen können nicht als ganz scharfe Werte betrachtet werden. Größere Unterschiede kommen dadurch zustande, daß man oft nicht die optimalen Stellen, das sind die zuletzt erstarrten Anteile, beobachtet. Man wählt für die Untersuchung möglichst dünne Vakuolen aus, die man im weißen Licht an den schwachen Interferenzfarben und zwischen gekreuzten Nikols daran erkennt, daß die Interferenzfarben im Bereich der Vakuolen nicht von der Umgebung abweichen.

Der Grad der maximalen Depression, ausgedrückt durch das Wandern der Vakuolen, ist nicht als direkter Maßstab der Reinheit bei verschiedenen Substanzen zu nehmen, da die Depression vor allem von der Art der Beimengung abhängt. Häufig handelt es sich um mehrere Stoffe, die in minimalen Anteilen vorhanden sind und die aus den letzten Schmelzresten nicht zu krystallisieren vermögen. Bei ein und derselben Substanz von bestimmter Herstellung und dementsprechend stets gleicher Art der Verunreinigung kann aber die Temperatur des Vakuolenwanderns als annähernder Maßstab für die Reinheit benutzt werden.

Handelt es sich bei der Beimengung um eine einzige Substanz, so ist im Pulverpräparat der Beginn des Schmelzens bei der eutektischen Temperatur deutlich zu erkennen. Die Werte sind gut reproduzierbar, so daß man den „Mischschmelzpunkt unter dem Mikroskop“¹⁰⁾ zur Kennzeichnung und zum Nachweis organischer Substanzen verwenden kann. In der Regel genügt zum Erkennen der eutektischen Temperatur schon eine Beimengung von 1%. Unter 1% spielt der Verteilungsgrad eine Rolle. Ist die Beimengung ungleich verteilt, so kann es vorkommen, daß im mikroskopischen Gesichtsfeld kein einziges Körnchen der Verunreinigung vorhanden ist. Das andere Extrem ist eine sozusagen „molekulare“ Verteilung. Eine Annäherung an diesen Zustand wird durch Schmelzen der Mischung, rasches Abkühlen und Pulvern erreicht. Beim Schmelzen eines so vorbehandelten Pulvers sieht man erst bei 2—3-proz. Beimengung den Beginn des Schmelzens bei der eutektischen Temperatur. Eine 1-proz. Beimengung genügt bei der hier vorliegenden feinen Verteilung und der von uns verwendeten Vergrößerung nicht zum Erkennen des Schmelzbegins bei der eutektischen Temperatur. Es gibt also bei Vorhandensein einer geringen Menge von Beimengung einen optimalen Verteilungsgrad für das Erkennen der eutektischen Temperatur im Pulverpräparat.

Ein Beispiel ist in Tafel 2 wiedergegeben. Der Reinheitsgrad der hierzu verwendeten Substanzen ergibt sich aus Tafel 1. Es wurden Proben von

¹⁰⁾ L. Kofler u. A. Kofler, *Angew. Chem.* 53, 434 [1940].

m-Dinitro-benzöl mit 1%, 1/2% und 1/4% *o*-Dinitro-benzöl versetzt, die Mischungen in einer Reibschale gepulvert und in folgender Weise untersucht: Zuerst wurde am 1-proz. Pulver der durchgehende Schmelzpunkt

Tafel 2.

	Schmelz- beginn im Pulver	Schmelz- beginn an gepulv. erstarrt. Schmelzen	Gleich- gewicht	Schmelzen des eutekt. Krystalli- sates	Vakuolen- wandern
<i>m</i> -Dinitrobenzol m. 1% <i>o</i> -Dinitrobenzol	64°	64° einz. St.	90 1/2°	58—64°	58°
<i>m</i> -Dinitrobenzol m. 1/2% <i>o</i> -Dinitrobenzol	64° einz. St.	85—87° undeutl.	90 1/2°	58—64°	58°
<i>m</i> -Dinitrobenzol m. 1/4% <i>o</i> -Dinitrobenzol	64° einz. St.	87—89° undeutl.	90 3/4°	58—64°	58°
Diphenylamin m. 2% Diphenyl	29°	29°	52 1/2°	25—29°	25°
Diphenylamin m. 1% Diphenyl	29°	48°	53°	28—29°	28°
Diphenylamin m. 1/2% Diphenyl	29° einz. St.	51°	53 1/4°	—	45°
Diphenylamin m. 1/4% Diphenyl	29°, nur wenige St.	52°	53 1/4°	—	50°
Diphenyl m. 2% Diphenylamin	29°	29°	68 1/2°	28—29°	28°
Diphenyl m. 1% Diphenylamin	29°	62°	69 1/2°	28—29°	28°
Diphenyl m. 1/2% Diphenylamin	29°, nur wenige St.	65°	69 1/2°	—	55°
Diphenyl m. 1/4% Diphenylamin	29° nur selten	67°	69 3/4°	—	60°

bestimmt. Dabei zeigte sich eindeutig in jedem Präparat und jedem beliebigen Gesichtsfeld vorzeitiges Schmelzen bei der eutektischen Temperatur von 64°. Bei 1/2-proz. oder 1/4-proz. Verunreinigung findet man zwar in jedem Präparat, aber nicht in jedem Gesichtsfeld Stellen, die bei 64° zu schmelzen beginnen. An der gepulverten erstarrten Schmelze rückt auch bei nur 1-proz. Verunreinigung der Beginn des Schmelzens schon wesentlich über die eutektische Temperatur hinauf, so daß bei Vergleich derselben Probe, einerseits der nur gepulverten Mischung, andererseits der gepulverten, erstarrten Schmelze, Fehlschlüsse in bezug auf die Reinheit gemacht werden können. Die Beurteilung des Schmelzbeginns an nur wenig verunreinigten gepulverten, erstarrten Schmelzen ist bei leicht flüchtigen Substanzen oberhalb der eutektischen Temperatur durch Kondensationströpfchen erschwert.

Die Laboratoriums- und Handelspräparate, die in der Regel aus Lösungsmitteln umkrystallisiert sind, enthalten die Verunreinigungen im allgemeinen in nicht allzu feiner Verteilung. Es ist daher auch hier im ursprünglichen Pulver der Schmelzbeginn früher zu sehen, als wenn man das Präparat vorher durchschmilzt, rasch erstarren läßt und dann wieder pulvert, vorausgesetzt, daß die Menge der Verunreinigung einen gewissen Grad nicht übersteigt. So zeigte z. B. das in Tafel 1 angegebene Diphenyl cryst. in seinem ursprünglichen Zustand im Pulver einen deutlichen Schmelzbeginn bei 55°, nach dem Schmelzen, Wiedererstarren und Pulverisieren erst zwischen 62—65°.

Außer an den gepulverten Mischungen kann man das Eutektikum auch an den zwischen Objektträger und Deckglas filmartig ausgebreiteten Krystallisaten erkennen und die eutektische Temperatur bestimmen. Die — besonders bei langsamem Erstarren — abgedrängte eutektische Schmelze bildet nach abgeschlossener Krystallisation häufig eine feinstrahlige oder körnige Auflagerung (nur zwischen gekreuzten Nikols deutlich erkennbar) auf den großen Krystallen der einheitlichen Substanz, oder sie füllt Zwischenräume aus. Bei Stoffen, die keinerlei Mischbarkeit der festen Phasen besitzen, wie z. B. bei Isomeren, kann man die eutektischen Auflagerungen noch unter $\frac{1}{4}\%$ im gewöhnlichen Deckglaspräparat wahrnehmen. Sogar etwa $\frac{1}{10}\%$ Zusatz kann bei den verwendeten Substanzen im mikroskopischen Präparat durch langsames Abkühlen noch als zarte krystalline Auflagerung wahrgenommen werden. Es wird daher die mikroskopische Arbeitsweise mittels des Verschwindens des Eutektikums für geringste Mischbarkeit, d. h. unter $\frac{1}{2}\%$ verwendet, wo die thermische Analyse auf Grund von Abkühlungskurven versagt (G. Tammann¹⁷⁾).

Beim Erwärmen verschwinden diese Auf- oder Zwischenlagerungen ungefähr bei der Temperatur des Eutektikums, was sich bei vorhandenen Vakuolen auch im weißen Licht (Tafel 2) leicht verfolgen läßt. Bei dem untersuchten *m*-Dinitro-benzol mit 1— $\frac{1}{4}\%$ *o*-Dinitrobenzolzusatz begann die Verflüssigung des eutektischen Krystallisats (und damit das Wandern der Vakuolen) bereits bei 58° und war bei 64° beendet, was offenbar mit der mangelnden Reinheit der verwendeten Stoffe, die auch in der Tafel 1 in dem mehrere Grade unter dem Schmelzpunkt liegenden Vakuolenwandern ihren Ausdruck findet, zusammenhängt. Da in der Regel keine ganz reinen Stoffe vorliegen, erhält man bei der Bestimmung der eutektischen Temperatur im mikroskopischen Präparat immer ein Intervall, das einige Grade unterhalb der im Pulverpräparat erhaltenen Werte beginnt und ungefähr bei der Höhe des Pulverpräparats endet. Nach der Menge der aus Eutektikum bestehenden Auflagerung kann man schätzungsweise den Grad der Verunreinigung angeben. In einem Fabrikpräparat von *m*-Dinitro-benzol fanden wir eine nach dem Eutektikum zu schließende Beimengung von *o*-Dinitro-benzol, die sicher mehr als 1% betrug.

Viele Stoffe, deren feste Phasen praktisch für unlösbar ineinandergehalten werden, lassen bei der mikroskopischen Untersuchung eine geringe, unter 1% des Fremdstoffes liegende Mischbarkeit erkennen. Ein Beispiel dieser Art liegt in den Mischungen von Diphenylamin mit Diphenyl-*vo*f (Tafel 2). Diphenylamin mit 2% Diphenyl-Zusatz zeigt im Deckglaspräparat bei langsamer Abkühlung noch deutlich ein eutektisches Krystallisat.

¹⁷⁾ Heterogene Gleichgewichte, Braunschweig 1924, S. 145.

Bei 1% Beimengung jedoch wird dieses sehr undeutlich und gering. Bei $\frac{1}{2}$ % Diphenylgehalt verschwindet das Eutektikum vollständig. Die Beobachtung des Vakuolenwanderns zeigt daher deutlich bei 1% noch die eutektische Temperatur; bei $\frac{1}{2}$ % aber geht der Beginn der Verflüssigung auf etwa 45° hinauf, bei $\frac{1}{4}$ % auf 50°. Die Unterschiede im Beginn des Vakuolenwanderns erwiesen sich aber doch so deutlich, daß bei Ausgabe von Proben die Reinsubstanz mit Sicherheit von solchen, die mit $\frac{1}{2}$ % oder $\frac{1}{4}$ % Diphenyl verunreinigt waren, unterschieden werden konnte.

Bei der Beurteilung der Reinheit einer Substanz auf Grund des Schmelzpunktes muß unter Umständen auch auf Polymorphie-Erscheinungen geachtet werden. Manche polymorphen Substanzen krystallisieren aus bestimmten Lösungsmitteln (oder bei spontaner Krystallisation aus der Schmelze) nicht in der stabilen, sondern in einer instabilen Modifikation aus. Einige Substanzen, z. B. Eldoral, Voluntal und Atophan, liegen in ihren Handelspräparaten in instabilen Modifikationen vor, die bisher für die stabilen gehalten wurden. Tritt nun eine solche Substanz bei Umkrystallisieren oder Fällen aus einem anderen als den üblichen Lösungsmitteln plötzlich in der stabilen Modifikation auf, so täuscht der höhere Schmelzpunkt bei Unkenntnis dieser Tatsachen einen höheren Reinheitsgrad vor. Wir werden demnächst über einige derartige Substanzen berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

181. Karl Freudenberg und Ludwig Acker: Über die Einwirkung von Glykolchlorhydrin auf Fichtenlignin.*)

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide, Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 7. Juli 1941.)

Es ist seit langem bekannt, daß der Ligninanteil des Fichtenholzes von Alkoholen, organischen Säuren (Essigsäure) und Acetalen (z. B. den Acetalen im technischen Dioxan) in Gegenwart von Mineralsäuren in Lösung gebracht werden kann. Neuerdings hat sich F. Schütz¹⁾ erneut mit diesen Erscheinungen beschäftigt. Gute Lösungsmittel sind Glykolchlorhydrin²⁾ sowie Chloressigsäure; im letzteren Fall ist der Zusatz von wenig Wasser zweckmäßig. Der aus dem Lösungsmittel während der Reaktion abgespaltene Chlorwasserstoff ist für den Lösungsvorgang wesentlich. Hier soll über das mit Glykolchlorhydrin bereitete Lignin berichtet werden.

Die schonend hergestellten Präparate haben die Farbe von trockenem Seesand und sind in verd. Alkalien und verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich. Ein solches Präparat (65.0% C, 5.7% H, 15.6% OCH₃, 6.0% Cl, 8.2% OH) enthielt 14% Hexosan und 6% Chlor, das eingetretenem Glykolchlorhydrin angehörte. Rechnet man diese beiden Bestandteile ab, so ergibt sich ein Ligninpräparat der ungewöhnlichen Zusammensetzung von 72% bis 73% C, 5.7% H, 11—14% OH und 21% OCH₃. Offenbar ist nebeneinander in

*) 46. Mitteil. über Lignin; 44. Mitteil.: B. 74, 387 [1941]; 45. Mitteil.: W. Lautsch, Cellulosechem., im Druck. ¹⁾ Cellulosechem. 18, 76 [1940]; 19, 33 [1941].

²⁾ Auch Glycerinchlorhydrin: H. Hibbert u. J. B. Phillips, Canad. Journ. Res. 3, 65 [1930].