

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. Schütz<sup>1)</sup> erneut mit diesen Erscheinungen beschäftigt. Gute Lösungsmittel sind Glykolchlorhydrin<sup>2)</sup> 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% OCH<sub>3</sub>, 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% OCH<sub>3</sub>. Offenbar ist nebeneinander in

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

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

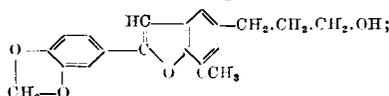
einem Teil der Einheiten Wasserverlust und in einem anderen Teil Aufspaltung von Sauerstoffringen eingetreten; denn der Kohlenstoff ist erhöht, die Zahl der Hydroxylgruppen dagegen nicht vermindert. Der hohe Methoxygehalt wird wohl durch das Glykolchlorhydrin vorgetauscht, das Äthyljodid liefern kann. Ein Gemisch der Einheiten  $C_{10}H_{10}O_2$ ,  $C_{10}H_8O_2$  und  $C_{10}H_{10}O_3$  würde den Analysenwerten einigermaßen entsprechen. Äthersauerstoff kann außer in den Methoxygruppen nur noch in geringer Menge anwesend sein. Offenbar sind Sauerstoffbrücken gesprengt.

Wichtig ist, daß der Gehalt an mit Mineralsäure abspaltbarem Formaldehyd gegenüber dem Cuproxam-Lignin von 3.2% auf 0.5% bis 1% herabgesetzt ist. Etwa 25% des mit Säuren aus dem Lignin abspaltbaren Formaldehyds wurde bei dem Aufschluß mit Glykolchlorhydrin als Diacetal des Glykolchlorhydrins aufgefunden. Wollte man die höchst unwahrscheinliche Annahme machen, daß jede Lignineinheit (180) eine Formaldehyd liefernde Gruppe enthielte, so betrüge die Ausbeute 5%. Der wirkliche Wert liegt zwischen 5% und 25%. Demgegenüber hat der Vergleich mit Piperonal, Piperonylsäure und Egonol<sup>3)</sup> ergeben, daß diese Stoffe, die eine aromatische Methylendioxygruppe enthalten, unter den gleichen Bedingungen kein Formal-glykolchlorhydrin-diacetal bilden. Auch Myristicin (Methoxy-safrol) wird unter diesen Bedingungen kaum verändert. Narcotin, das die gleiche Gruppe enthält, lieferte nur 0.04% der erwarteten Menge, dagegen wurde das Acetal in sehr geringen Mengen aus Zimtalkoholen erhalten: aus Zimtalkohol selbst 0.6% d. Th. und aus Coniferin 0.2% d. Theorie.

Lignin liefert demnach eine Menge an Formalacetal, die sich um eine bis zwei Größenordnungen von der aus den Zimtalkoholen erhaltenen unterscheidet. Das Ergebnis entscheidet nicht zwischen den Zimtalkoholen und den aromatischen Methylendioxy-Verbindungen.

Während mit heißer Mineralsäure Formaldehyd sowohl aus Lignin, wie aromatischen Methylendioxy-Verbindungen, als auch aus Zimtalkoholen und -äthern abgespalten wird, sprechen folgende früheren Ergebnisse zugunsten der aromatischen Methylendioxy-Verbindungen<sup>4)</sup>. Mit salzsaurem Anilin konnte in siedendem Anilin die Abspaltung nur aus Lignin und aromatischen Methylendioxy-Verbindungen, nicht aus Zimtalkoholen oder -äthern festgestellt werden. Gegenüber metallischem Kalium in Ammoniak verhält sich die Formaldehyd abspaltende Gruppe des Lignins entsprechend den aromatischen Methylendioxy-Verbindungen<sup>4)</sup>. Daher ist die frühere Annahme, daß der Formaldehyd aus Lignin aromatischen Methylendioxygruppen entstammt, nach wie vor die wahrscheinlichste. Es ist aber auch möglich, daß im Lignin sowohl aromatische Methylendioxygruppen als auch Zimtalkohole vorliegen. Im Lignin sind teilweise methylierte Brenzcatechin- und Pyrogallolreste nachgewiesen. Ihre Vergesellschaftung mit Methylendioxygruppen wird bei derartigen Naturstoffen häufig beobachtet. Andererseits ist die nahe Beziehung des Lignins zum Coniferin gleichfalls erwiesen. Diese Fragen

3)



vergl. S. Kawai, T. Nakamura u. N. Sugiyama, B. 72, 1146 [1939]. Den HHrn. S. Kawai u. S. Takei sind wir für die Beschaffung der Früchte von *Styrax japonicum* zu lebhaftem Dank verpflichtet.

4) K. Freudenberg, F. Klink, E. Flickinger u. A. Sobek, B. 72, 217 [1939].

lassen sich nur entscheiden, wenn geeignetere Modells-substanzen für die Abspaltung des Formaldehyds mittels Glykolchlorhydrins gefunden werden. Die Herkunft des Formaldehyds aus Zersetzungsprodukten der Zucker kann als ausgeschlossen angesehen werden<sup>4)</sup>.

Bei der Bereitung des Lignins mit Glykolchlorhydrin entstehen Glykoside dieses Alkohols. Die so bereiteten Ligninpräparate enthalten noch 8—14% Zucker. Auch das früher von uns beschriebene und viel benutzte Cuproxam-Lignin enthält, wenn es nur 4-mal 2 Stdn. mit 1-proz. Schwefelsäure gekocht wird, noch bis zu 8% gebundene Hexose. Das Lignin steht in fester Bindung mit dem Polysaccharidanteil des Holzes, und zwar wahrscheinlich mit der Cellulose.

Das mit Glykolchlorhydrin hergestellte Lignin wird durch mehrstündiges Kochen mit 2-n. Salzsäure nur teilweise in Alkali unlöslich. Von Natriumhydrogensulfit<sup>5)</sup> wird es nur teilweise aufgeschlossen, während Cuproxam-Lignin davon in lösliches ligninsulfonsaures Salz verwandelt wird. Die Ausbeute an Vanillin bei der Oxydation mit Sauerstoff und Kobalhydroxyd<sup>6)</sup> ist sehr gering (1—2%).

Wir schließen daraus, daß die mit Glykolchlorhydrin hergestellten Ligninpräparate dem genuinen Lignin chemisch ferner stehen als das Cuproxam-Lignin. Dagegen wird das mit Glykolchlorhydrin hergestellte Ligninpräparat wie das Lignin im Fichtenholz bei 140° weich, eine Eigenschaft, die dem Cuproxam-Lignin fehlt. Es ist unentschieden, ob dieses Verhalten einem niedrigeren Kondensationszustand oder der Gegenwart der Glykolchlorhydrin-Reste zuzuschreiben ist. Vermutlich ist das Cuproxam-Lignin höher kondensiert, aber im übrigen chemisch weniger verändert als das mit Glykolchlorhydrin bereitete Material.

### Beschreibung der Versuche.

#### I) Analytische Vorarbeiten.

Wie schon früher festgestellt wurde, tritt neben dem Formaldehyd häufig Acetaldehyd auf, der dem Äther entstammen kann. Im vorliegenden Falle entsteht er auch aus dem Glykolchlorhydrin durch Umlagerung. Dem hohen Chlorgehalt des mit Glykolchlorhydrin gewonnenen Lignins zufolge muß das Lignin mit dem Lösungsmittel reagiert haben. Bei der Behandlung mit Mineralsäure bei der Formaldehydbestimmung kann das Glykolchlorhydrin abgespalten werden und als Acetaldehyd in Erscheinung treten. Glykolchlorhydrin selbst bildet beim Kochen mit Wasser auch Acetaldehyd. Bei der Bestimmung mit Dimedon fällt alsdann neben dem Formaldimedon (Schmp. 189°) das Äthylidendimedon (Schmp. 139.5°) aus. Die Trennung beider Stoffe ist möglich durch mehrstündiges Kochen in Eisessig<sup>7)</sup>. Die Formalverbindung bleibt dabei unverändert und sodalöslich, während die Äthylidenverbindung ein in Alkalicarbonat unlösliches Anhydrid liefert. Im Vergleichsversuch wurden auf diese Weise 97% des im Gemisch vorhandenen Formaldimedons wiedergefunden.

Die Bestimmung erfolgte im wesentlichen in der früher<sup>8)</sup> angegebenen Weise. Es wurden jeweils 0.2—0.3 g Lignin eingewogen. Zur Fällung dienten 0.25 g Dimedon in 12 ccm 2-n. Natronlauge. Der für die Extraktion des Furfurols verwendete Äther kann selbst nach mehrtägigem Stehen

<sup>5)</sup> Neue Benennung, vergl. B. 73 (A), 53 [1940].

<sup>7)</sup> W. Lautsch, E. Plankenhorn u. F. Klink, Angew. Chem. 53, 450 [1940].

<sup>6)</sup> D. Vorländer, Ztschr. analyt. Chem. 77, 324 [1929].

<sup>8)</sup> K. Freudenberg, F. Klink, E. Flickinger u. A. Sobek, B. 72, 222 [1939].

über konz. Salzsäure<sup>9)</sup> noch Spuren von Acetaldehyd enthalten oder er kann Acetaldehyd liefern, wenn er Peroxyd enthalten hat.

Wenn wenig Furfurol anwesend ist, wie das bei der Verwendung zuckerarmer Ligninproben angenommen werden darf, wird das Ausäthern der verd. Formaldehydlösung unterlassen. Die gesamte Fällung (Rückstand aus der Acetonlösung), welche die Kondensationsprodukte des Formaldehyds, des Acetaldehyds und des Furfurols enthält, wird unter 1—2 mm bei 110—120° Badtemperatur sublimiert. Dabei gehen nur Formal- und Äthylidendimedon über. Das Sublimat wird mit wenig Aceton in ein kleines Schliffkölbchen gespült und trocken gewogen. Jetzt wird in 0.5 ccm Eisessig 6 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Durch Zugabe von 10—15 ccm einer gesättigten Natriumchloridlösung werden die Kondensationsprodukte ausgefällt, nach 12-stdg. Stehenlassen auf einer kleinen Filterplatte abgesaugt und mitsamt dem Filter mit 15 ccm verd. Sodalösung in ein Kölbchen gespült. Nach der Filtration wird mit verd. Essigsäure angesäuert, das ausgefallene Formaldimedon in einem Glasfiltertiegel filtriert, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und 1½ Stdn. bei 110° getrocknet. Nach der Wägung wird mit 50 ccm reinem Aceton gelöst und der Tiegel erneut gewogen. Die Differenz ist gleich der Menge an Formaldimedon; die Menge des Äthylidendimedons ergibt sich aus dieser Menge und der Summe der sublimierten Kondensationsprodukte. Das Anhydrid der Äthylidenverbindung läßt sich aus wenig wäbr. Alkohol umkrystallisieren (Schmp. 175°).

## II) Aufschluß des Fichtenholzes mit Glykolchlorhydrin.

Käufliches Glykolchlorhydrin wird über Magnesiumoxyd destilliert. Lufttrocknes Fichtenholzmehl (Trockengewicht 50 g) wird mit 500 ccm Glykolchlorhydrin 2 Stdn. gekocht. Dabei wird etwas Chlorwasserstoff frei. Das dunkelbraune Filtrat wird samt Waschflüssigkeit bei Unterdruck auf 60 ccm eingeengt. Der Sirup wird unter starkem Rühren in 2 l Wasser gegossen, das abgesaugte, flockige Lignin in 1.5 l Wasser aufgeschlämmt, filtriert und getrocknet. Es hat dunkelbraune Farbe und wiegt 10.5 g = 23% des trocknen Holzes.

Das Ligninpräparat ist leicht löslich in verd. Alkali, Aceton, Eisessig und Pyridin. Es enthält 65.0% C, 5.7% H, 15.6% OCH<sub>3</sub>, 5—7% Cl, 8.2% OH (nach Verley und Bölsing); es ergibt 82% Schwefelsäure-Lignin, im Schwefelsäurefiltrat werden nach der Nachhydrolyse 14% Zucker gefunden (als Glucosan berechnet). Die Menge des abspaltbaren Formaldehyds beträgt weniger als 0.3%, während Cuproxam-Lignin 3.2—3.4% ergibt. Das Hydroxyl gehört zum Teil dem gebundenen Zucker an.

Die folgenden Präparate wurden durch abgestufte Extraktion des Holzes hergestellt.

30 g lufttrocknes Fichtenholzmehl wurden in 300 ccm Glykolchlorhydrin 1 Stde. auf 110—115° erhitzt. Der Rückstand wurde noch 2-mal ebenso behandelt. Danach wurde er noch ein 4. Mal erst 1 Stde. bei 110—115°, dann 1 Stde. bei der Siedetemperatur (128°) des Glykolchlorhydrins extrahiert. Die 4 Filtrate wurden jeweils auf 40 ccm eingeengt und in 1.2 l Wasser von 40° eingerührt. Wenn das Lignin kolloid ausfiel, wurde es durch die Zugabe einiger Tropfen verd. Salzsäure ausgeflockt. Nach gutem Auswaschen wurde getrocknet.

<sup>9)</sup> K. Freudenberg u. F. Sohns, B. 66, 267, Fußn. [1933].

Im ganzen wurden 0.5% Formaldehyd, bezogen auf das gesamte Lignin des Holzes, wiedergefunden, das sind 15% von den aus Cuproxam-Lignin solierbaren 3.2—3.4% Formaldehyd. Daneben wurden, vom Glykolchlor-

Fraktion.....	I	II	III	IV	Summe
% d. trocknen Holzes .....	3.3	7.9	4.7	8.7	24.6
Farbe .....	sehr hell	kakaofarben	dunkler	dunkelbraun	
% Formaldehyd	1.2	0.77	0.43	0.1	

hydrin herstammend, aus den verschiedenen Fraktionen 0.4 bis 1.4% Acetaldehyd erhalten. Wenn die Präparate einige Monate gelagert haben, ist kein Acetaldehyd mehr nachweisbar.

Durch Natriumhydrogensulfid wird dieses Lignin unter den üblichen Bedingungen nur etwa zur Hälfte in Lösung gebracht, während Cuproxam-Lignin ganz gelöst wird. Auch mit Thioglykolsäure war keine vollständige Umsetzung zu erzielen, als 4 g des Ligninpräparates mit 6.6 g Thioglykolsäure in 66 ccm 2-n. Salzsäure 4 Stdn. auf 100° erhitzt wurden. Das Reaktionsprodukt enthielt 6.1% Schwefel, während Thioglykolsäure-Lignin, aus Fichtenholz hergestellt, etwa 10% Schwefel enthält.

Ein Ligninpräparat (9 g Holz mit 100 ccm Glykolchlorhydrin 90 Min. auf 110° erwärmt, dann 30 Min. gekocht, Ausb. 23%) wurde der Ligninbestimmung mit Schwefelsäure unterworfen. Erhalten wurden 82% eines Schwefelsäure-Lignins von folgendem Prozentgehalt: C 73.1, H 6.0, OCH<sub>3</sub> 17.5, Cl 0.9, S 0.7. Die Schwefelsäure enthielt nach der Nachhydrolyse 14.3% Hexose, als Hexosan berechnet. Pentosen waren abwesend.

### III) Formaldehyd-bis-[β-chlor-äthyl]-acetal.

Das Acetal ist von M. Henry<sup>10)</sup> aus Chlormethyl-chloräthyläther gewonnen worden. Bei der Herstellung dieses Äthers<sup>11)</sup> erhielten wir das Acetal als Nebenprodukt. Besser verläuft die folgende Synthese.

Die Mischung von 5 g Polyoxymethylen und 40 g Glykolchlorhydrin, in das einige Blasen Chlorwasserstoff eingeleitet waren, wird nach Zugabe von 2 g Calciumchlorid unter Rückfluß gekocht. Sobald das Polyoxymethylen gelöst ist, was schon nach 5 Min. eintritt, wird abgekühlt, mit Äther vermischt, mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Acetal siedet bei der zweiten Destillation an der Widmer-Spirale unter 11 mm bei 93—94°. Ausb. 13.5 g.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (173.05). Ber. C 34.70, H 5.83, Cl 40.98. Gef. C 34.71, H 5.72, Cl 40.81.

Das Acetal ist in Wasser nicht löslich und besitzt einen angenehmen, schwachen Geruch. Bei den folgenden Versuchen war es häufig von dem in Wasser löslichen, etwas tiefer siedenden β-Chlor-β'-oxy-diäthyläther begleitet,

### Formaldehyd-bis-[β-chlor-äthyl]-acetal aus Fichtenholz.

100 g lufttrocknes Holzmehl werden in 800 ccm Glykolchlorhydrin 1 Stde. auf 115° erhitzt und darauf 1 Stde. gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und nach Zugabe von 3—4 g MgO im Vak. auf etwa 100 ccm ein-

<sup>10)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 13. 592 [1895].

<sup>11)</sup> F. M. Littscheid, A. 330. 120 [1903].

geengt. Den Sirup läßt man unter Umrühren in 1.5 l Äther einlaufen, wobei das Lignin ausfällt. Es wird filtriert, der Rückstand unter Äther verrieben, nochmals filtriert und mit Äther gewaschen. Aus den vereinigten äther. Lösungen von 5 derartigen Ansätzen wird der Äther abgedampft und das Glykolchlorhydrin im Vak. bis auf 80 ccm abdestilliert. Nach Zugabe von 600 ccm Äther wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit 2-n. Natronlauge geschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen bleiben etwa 30 ccm Flüssigkeit zurück, die bei 11 mm wiederholt an der Widmer-Spirale destilliert werden. Das Glykolchlorhydrin destilliert bei 36—38°, das Acetal bei 92—94°. Die Ausbeute an diesem betrug 5 g.

4.006 mg Sbst.: 5.09 mg CO<sub>2</sub>, 2.13 mg H<sub>2</sub>O. — 5.131 mg Sbst.: 8.205 mg AgCl.  
 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (173.05). Ber. C 34.70, H 5.83, Cl 40.98, CH<sub>2</sub>O 17.3.  
 Gef. „ 34.65, „ 5.95, „ 39.56, „ 14.9.

Trotz der Unstimmigkeit im Chlorgehalt besteht kein Zweifel, daß das erwartete Acetal vorliegt. Zur Bestimmung des Formaldehyds blieb eine Probe 16 Stdn. in 28-proz. Schwefelsäure stehen. Der Formaldehyd wurde dann abdestilliert. 0.120 g Sbst. ergaben nach der Abtrennung des Äthylidendimedons 0.1745 mg Formaldimedon = 14.9% Formaldehyd. Genaue Ergebnisse können nach diesem Verfahren nicht erwartet werden.

Aus Vergleichsversuchen mit Polyoxymethylen, Glykolchlorhydrin und Chlorwasserstoff können unter den oben angegebenen Bedingungen etwa 40% des Acetals gefunden werden. Das Lignin, das im Holz vorhanden ist, gibt, als Cuproxam-Lignin isoliert, bei der Destillation mit Schwefelsäure 3.2% Formaldehyd ab. Die Ausbeute an Acetal aus Holz beträgt 5 g, das sind etwa 25% der aus 500 g Holz berechneten, möglichen Menge.

100 g Cuproxam-Lignin (entsprechend 400 g Holz) wurden in derselben Weise verarbeitet. Dabei löste sich das Lignin fast vollständig. Die Menge des gewonnenen Acetals entsprach nur einem Teil der aus 400 g Holz erhaltenen. Das Acetal entstammt ohne Zweifel dem Ligninanteil des Holzes, aber es wird aus dem isolierten Lignin weniger leicht abgegeben.

#### IV) Verhalten von Modellsubstanzen gegen Glykolchlorhydrin.

Piperonylsäure wurde aus ihrer Lösung in Glykolchlorhydrin nach 5-stdg. Erhitzen auf 180° größtenteils unverändert zurückgewonnen. Das gleiche war mit Egonol der Fall, nachdem es 2 Stdn. in Glykolchlorhydrin, das wenig Salzsäure enthielt, gekocht war. Aus Piperonal wurde kein Formaldehyd-acetal des Glykolchlorhydrins erhalten.

Ein größerer Versuch wurde mit Narcotin ausgeführt. 70 g des Alkaloids wurden mit 700 ccm Glykolchlorhydrin, das mit 3.5 ccm 2-n. Salzsäure versetzt war, 2 Stdn. gekocht. Es wurde eine kleine Fraktion vom Siedepunkt des Formaldehyd-bis-[chlor-äthyl]-acetals erhalten. Die Formaldehyd-Bestimmung ergab jedoch nur 1—2 mg Formaldimedon = 0.04% d. Theorie. Glykolchlorhydrin liefert für sich allein auch solche Fraktionen, die aber frei von Formaldehyd sind und nur Äthylidendimedon ergeben.

Zimtalkohol: 150 g wurden mit 100 ccm Glykolchlorhydrin und 5 ccm 2-n. Salzsäure 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht. Bei der Aufarbeitung wurden 2 g einer Fraktion vom Siedepunkt des Formaldehyd-acetals erhalten. Die Bestimmung des Formaldehyds ergab jedoch, daß sie nur 0.19 g Formaldehyd enthielt = 0.6% d. Theorie.

Coniferin: 200 g des Glucosids lieferten unter denselben Umständen nur 0.03 g Formaldehyd = 0.2% d. Theorie.

#### Formaldehyd-dibenzylacetal.

Die Versuche, dieses Acetal aus Lignin mit Benzylalkohol und Chlorwasserstoff zu bereiten, haben sich weniger vorteilhaft erwiesen als die entsprechenden mit Glykolchlorhydrin. Daran ist die ungünstige Lage des Siedepunkts schuld. Von unseren Versuchen soll nur die Synthese des Acetals mitgeteilt werden, weil die bisherigen Vorschriften<sup>12)</sup> wenig befriedigen.

5 g Polyoxymethylen, 3 g Calciumchlorid und 54 g Benzylalkohol, in den einige Blasen trockner Chlorwasserstoff eingeleitet waren, wurden im Ölbad  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 160—180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von unverbrauchtem Polyoxymethylen filtriert, das Filtrat in Äther aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Ammoniak und schließlich mit Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wurde der Äther abgedampft. Im Vak. (11 mm) gingen oberhalb 160° 14.5 g Destillat über, von denen bei anschließender Fraktionierung im Kolben mit Widmer-Spirale 8.0 g = 21% bei 173—175°/11 mm aufgefangen wurden. Dieses Destillat ging im gewöhnlichen Claisen-Kolben bei 179—182°/11 mm über.

3.319 mg Sbst.: 9.58 mg CO<sub>2</sub>, 2.08 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (228.28). Ber. C 78.92, H 7.07. Gef. C 78.72, H 7.01.

Zur Feststellung des Formaldehyds wurde die Sbst. 14 Stdn. in 28-proz. Schwefelsäure aufbewahrt und der Formaldehyd alsdann abdestilliert. Ein quantitatives Ergebnis konnte nicht erwartet werden. Statt 13.2% Formaldehyd wurden 8.4% erhalten. Benzylalkohol liefert unter diesen Umständen keinen Formaldehyd.

#### V) Nebenprodukte.

In der wäbr. Lösung von Glykolchlorhydrin, die nach der Abscheidung des Ligninanteils gewonnen wird, befinden sich verschiedene Stoffe. Je nach der Arbeitsweise werden bis zu 3% ätherlösliche Anteile, bezogen auf das Holz, erhalten. Darin befinden sich zur Hauptsache neutrale Stoffe, darunter der  $\beta$ -Oxy- $\beta'$ -chlor-diäthyläther (Siedepunkt des Acetats bei 11 mm 94—95°).

Ber. C 43.2, H 6.6, Cl 21.3, CH<sub>3</sub>CO 25.8. Gef. C 43.2, H 7.0, Cl 21.0, CH<sub>3</sub>CO 25.7.

Neben sehr geringen Mengen Phenol ist auch eine Säurefraktion vorhanden. Daraus ließ sich durch Sublimation eine sehr geringe Menge einer Säure vom Schmp. 206° isolieren (C 55.0%, H 4.9%, OCH<sub>3</sub> 16.8%). Die ausgeätherte wäbr. Lösung zeigt ein Reduktionsvermögen, das einem Zehntel der gleichen Menge Glucose entspricht. Durch Acetylierung, Destillation (175—184°, 0.1 mm) und Krystallisation aus Alkohol wurde in geringer Menge des Tetraacetat eines Glykolchlorhydrin-hexosides (wahrscheinlich -glucosides) erhalten. Schmp. 105°.

$[\alpha]_D^{20}$ : +46° in Chloroform.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>Cl. Ber. C 46.77, H 5.60, Cl 8.65, CH<sub>3</sub>CO 41.90.

Gef. „ 46.88, „ 5.85, „ 8.66, „ 41.86.

Aus den Mutterlaugen wurde eine zweite ähnliche Substanz gewonnen.

<sup>12)</sup> M. Delépine, Compt. rend. Acad. Sciences 129, 831 [1899]; M. Arnhold, A. 240, 201 [1887].