

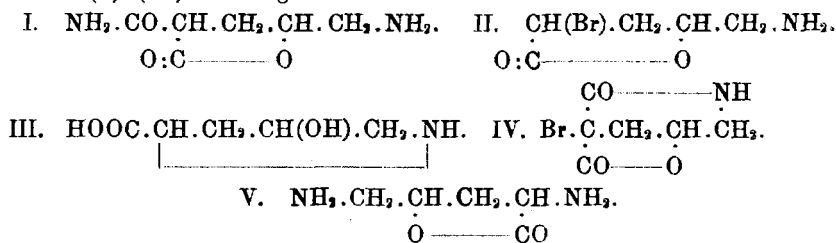
301. Wilhelm Traube, R. Johow und W. Tepohl: Über das α,δ -Diamino- γ -valerolacton und über eine neue Synthese des Oxy-prolins.

(Eingegangen am 19. Juni 1923.)

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

Von dem einen von uns wurde vor längerer Zeit der Chlor-valerolacton-carbonsäure-ester¹⁾ über eine Reihe von Zwischenprodukten in die Tetrahydro- γ -oxy-furan- α -carbonsäure, $C_5H_8O_4$, übergeführt²⁾. Das dieser Furan-Verbindung entsprechende Pyrrol-Derivat, die γ -Oxy-pyrrolidin- α -carbonsäure stellte später H. Leuchs³⁾ dar, indem ebenfalls der Chlor-valerolacton-carbonsäure-ester als Ausgangsmaterial diente. Leuchs erhielt die Oxy-pyrrolidin-carbonsäure in zwei isomeren Formen, von denen die eine, von Leuchs als a-Verbindung bezeichnet, bei der Spaltung eine links drehende Säure ergab, die sich identisch erwies mit der von E. Fischer bei der hydrolytischen Spaltung vieler Proteine erhaltenen Oxy-pyrrolidin-carbonsäure, dem Oxy-prolin⁴⁾. Wir haben jetzt den Chlor-valerolacton-carbonsäure-ester auf einem anderen als dem von Leuchs eingeschlagenen Wege in Oxy-prolin, und zwar in die b-Verbindung von Leuchs übergeführt.

Während alkoholisches Ammoniak nach W. Traube und E. Lehmann den Chlor-valerolacton-carbonsäure-ester in das Diamid der γ -Chlor- β -oxy-propyl-malonsäure verwandelt, wobei also das Chlor im Molekül verbleibt, wirkt, wie wir jetzt fanden, wäßriges Ammoniak im Gegensatz hierzu gerade auf das Chlor des Esters ein, und es entsteht, indem gleichzeitig die $CO.OC_2H_5$ - in die $CO.NH_2$ -Gruppe übergeführt wird, das δ -Amino- γ -valerolacton- α -carbonsäure-amid (I). Die aus diesem Amid durch Verseifung entstehende Säure konnte nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden; ihre Konstitution als einer δ -Amino-säure ergibt sich außer aus ihrer Darstellung daraus, daß sie beim Erhitzen unter Abspaltung einer Carboxylgruppe in das Oxy-piperidon Emmerlings⁵⁾ übergeht. Bei der Einwirkung von Brom auf die δ -Amino- γ -valerolacton-carbonsäure entsteht eine bromierte Säure, die beim Erhitzen unter Verlust von Kohlendioxyd das α -Brom- δ -amino- γ -valerolacton (II) liefert. Die Verbindung wurde in Gestalt ihres schön krystallisierenden, beständigen Bromhydrates gewonnen. Die freie Verbindung spaltet in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch innerhalb des Moleküls Bromwasserstoff ab, um in γ -Oxyprolin (b) (III) überzugehen.



¹⁾ Über die Entstehung des Esters aus Epichlorhydrin und Malonester vergl. W. Traube und E. Lehmann, B. 34, 1971 [1901].

²⁾ B. 37, 4540 [1904].

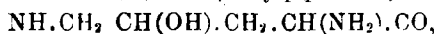
³⁾ B. 38, 1937 [1905].

⁴⁾ B. 46, 986 [1913].

⁵⁾ B. 32, 2683 [1899].

Läßt man Brom auf das oben erwähnte Amid der δ -Amino- γ -valerolacton- α -carbonsäure einwirken und nicht auf die Säure selbst, so erfolgt ebenfalls Bromierung, daneben aber auch Eliminierung des Amids der Säureamidgruppe in Gestalt von Ammoniumbromid. Die entstehende Verbindung ist ein Derivat des oben erwähnten Oxy-piperidons von Emmerling, nämlich ein α -Brom- γ -oxy-piperidon-carbonsäure-lacton, entsprechend der Formel IV. Diese Verbindung geht beim Behandeln mit alkohol. Ammoniak in das Amid der α, δ -Diamino- γ -valerolacton- α -carbonsäure über: neben Austausch von Brom gegen Amid erfolgt also Sprengung des Piperidon-Ringes unter Bildung einer Säureamidgruppe. Aus dem Amid wurde die freie α, δ -Diamino- γ -valerolacton-carbonsäure⁶⁾ und aus dieser das α, δ -Diamino- γ -valerolacton (V) erhalten.

Das Diamino-valerolacton ist ein zäher, alkalisch reagierender Sirup, der aus der Luft rasch Wasser und Kohlensäure anzieht. Die Salze der Verbindung aber, wie das Chlorhydrat und Nitrat, krystallisieren gut, und aus ihrer Zusammensetzung ergibt sich zunächst, daß die vorliegende Verbindung eine zweiwertige Base ist. Die Analyse des wasserfrei krystallisierenden Nitrates läßt ferner erkennen, daß es sich um eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_2N_2$ handelt. Nach dieser Zusammensetzung käme von vornherein neben der Formulierung der Verbindung als eines Diamino-valerolactons noch diejenige als eines Oxy-piperidon-Abkömmlings, nämlich als α -Amino- γ -oxy-piperidon,



in Frage. Die Tatsache aber, daß die Verbindung als zweiwertige Base fungiert, schließt unserer Meinung nach die Möglichkeit der letzteren Formulierung aus. Ein Piperidon-Derivat obiger Konstitution könnte nur eine einwertige Base sein, nachdem Emmerling festgestellt hat, daß dem γ -Oxy-piperidon selbst die Fähigkeit abgeht, mit Säuren Salze zu bilden, Nur die Auffassung der Verbindung als Diamino-valerolacton, also einer Verbindung mit zwei freien Aminogruppen, steht im Einklang mit ihrer Funktion als zweiwertiger Base sowie mit ihrer ebenfalls festgestellten Eigenschaft, bei der Einwirkung von Cyansäure sich in einen Doppelharnstoff zu verwandeln. Das Diamino-valerolacton steht seiner Konstitution nach dem Ornithin nahe, indem es gewissermaßen ein Anhydro-oxy-ornithin darstellt.

Wie wäßriges Ammoniak wirkt auch Guanidin, dieses allerdings merkwürdiger Weise in alkoholischer Lösung, auf den Chlor-valerolacton-carbonsäure-ester unter Herausnahme des Chlors ein, indem sich gleichzeitig aus der sich bildenden stickstoff-haltigen Verbindung noch ein Molekül Alkohol abspaltet. Das neue Guanidin-Derivat, das wegen seiner offenbaren Beziehung zum Arginin interessiert, wird zurzeit noch näher untersucht.

Beschreibung der Versuche.

δ -Amino- γ -valerolacton- α -carbonsäure-amid (I).

Eine gewogene Menge Chlor-valerolacton-carbonester wird mit etwa der 3—4-fachen Menge 25-proz. wäßrigen Ammoniaks vermischt, die

⁶⁾ Man könnte die beiden zuletzt genannten Verbindungen auch als Derivate des Piperidons auffassen, nämlich als α -Amino- γ -oxy-piperidon- α -carbonsäure bzw. -carbonsäure-amid; wir ziehen aber die oben gebrauchte Formulierung vor.

Mischung bis zur rasch erfolgenden Auflösung des Esters geschüttelt und die so erhaltene Flüssigkeit etwa 2 Tage sich selbst überlassen. Man dampft sie sodann unter vermindertem Druck bei gelinder Wärme etwas ein und entzieht ihr dadurch den größten Teil des unverbrauchten Ammoniaks. Zu der Flüssigkeit wird darauf die nach der Menge des angewandten Chlorvalerolacton-carbonesters berechnete Menge Silbercarbonat gefügt, um alles ionisierte Chlor auszufällen. Aus dem Filtrat vom Chlorsilber entfernt man die geringen in Lösung gegangenen Silbermengen durch einige Blasen Schwefelwasserstoff und dampft die von Silber freie Lösung im Vakuum ein. Aus dem dickflüssigen Rückstand krystallisiert im Verlauf einiger Tage das δ -Amino- γ -valerolacton- α -carbonsäure-amid aus und zwar in einer Ausbeute von 35—40 % der Theorie.

Wesentlich geringer waren die Ausbeuten, als versucht wurde, das in den Ionen-Zustand übergegangene Chlor aus der Lösung durch Bleihydroxyd zu entfernen. Die Entfernung gelingt, wenn man in der Kälte arbeitet, nur unvollkommen, und die Trennung des Amids von dem in Lösung verbleibenden Chlorammonium durch Umkrystallisieren gelingt nur unter großen Verlusten an ersterem. Beim Kochen der Lösung mit Bleihydroxyd tritt aber weitgehend Verseifung des Amids ein.

Das Amino-amid bildet schmale rechteckige Tafeln, die bei 176—178° schmelzen und im Wasser leicht löslich sind. Heißer Eisessig nimmt sie ebenfalls reichlich auf; in Alkohol, Äther und Benzol lösen sie sich nur wenig.

0.1580 g Sbst.: 0.2639 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 21.4 ccm N (16°, 770 mm).
C₆H₁₀O₃N₂. Ber. C 45.47, H 6.33, N 17.77. Gef. C 45.46, H 6.45, N 17.61.

Einige Gramme des Amids (1 Mol.) wurden mit überschüssigem Bariumhydroxyd (etwa 1.7 Mol.) in wäßriger Lösung bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung erhitzt, das Barium aus der Lösung durch Zusatz der gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure entfernt und das Filtrat vom Bariumsulfat bei einer 50—60° nicht übersteigenden Temperatur eingedampft. Der nicht krystallisierende Rückstand wurde bis zum Eintreten konstanten Gewichtes im Vakuum über Schwefelsäure belassen und dann analysiert.

0.1106 g Sbst.: 0.1718 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 12.10 ccm N (19°, 761 mm).
C₆H₁₁O₄N. Ber. C 45.25, H 5.66, N 8.80. Gef. C 42.38, H 6.13, N 8.60.

Wird die der Analyse zufolge nicht ganz reine Säure im offenen Gefäß auf 130° erhitzt, so verbleibt nach Beendigung der lebhaften Kohlensäure-Entwicklung ein nach wenigen Tagen krystallinisch erstarrender Sirup. Die Krystalle sind nach ihrem bei 144—145° liegenden Schmelzpunkt und nach der Analyse identisch mit dem Oxy-piperidon O. Emmerlings.

α -Brom- δ -amino- γ -valerolacton (II).

5 g des obigen Amino-valerolacton-carbonsäure-amids werden auf dem eben angegebenen Wege auf freie Säure verarbeitet und die erhaltene wäßrige Lösung der Amino-valerolacton-carbonsäure bei 50—60° im Vakuum auf etwa 20 ccm eingedampft. Zu der Flüssigkeit wird dann die für 1 Mol. berechnete Menge Brom allmählich zugefügt, die zum größten Teil bereits in der Kälte aufgenommen wird. Die entstandene gelbliche Flüssigkeit erhitzt man sodann auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung und engt sie darauf stark ein. Den Rückstand überläßt man nach Versetzen mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure sich selbst. Das sich alsbald in Form von zu Bündeln vereinigten Nadeln ausscheidende

Bromhydrat des Brom-amino-valerolactons, das in Wasser leicht, in Alkohol nur wenig löslich ist, zeigt nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser den Schmp. 215—216°.

0.1512 g Sbst.: 0.1214 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.0992 g Sbst.: 4.75 ccm N (21.5°, 764 mm). — 0.1031 g Sbst.: 0.1404 g AgBr (Bestimmung des Gesamt-Broms). — 0.1189 g Sbst.: 0.0808 g AgBr (Bestimmung des ionogen gebundenen Broms).

C₅H₈O₂NBr, HBr. Ber. C 21.80, H 3.27, N 5.10, Br (ges.) 58.20, Br (ionog.) 29.10.

Gef. » 21.91, » 3.36, » 5.47, » » 57.95, » » 28.92.

Zur Darstellung des Salzes hat sich die Isolierung bzw. Reindarstellung des Amino-valerolacton-carbonsäure-amids als unnötig erwiesen. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man die durch genügend lange Einwirkung wäßrigen Ammoniaks auf Chlor-valerolacton-carbonester erhaltene Lösung direkt verarbeitet. Man befreit sie durch Zusatz der nötigen Menge Silbercarbonat von Chlor, kocht sie dann zur Verseifung des entstandenen Amids mit Baryt und kann nach dem Ausfällen des Bariums durch Schwefelsäure zur Bromierung der in Lösung befindlichen Säure nach der obigen Vorschrift verfahren.

γ-Oxy-prolin (b) (III).

5.6 g des eben beschriebenen Bromhydrates werden in Wasser gelöst, die Lösung mit der zur Fällung des ionisierten Broms erforderlichen Menge Silberoxyd versetzt und das Filtrat vom Silberbromid 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach dieser Zeit neu gebildeten Brom-Ionen werden aus der Lösung ebenfalls durch Silberoxyd entfernt und das Filtrat von der Bromsilber-Fällung, falls es noch nicht völlig frei von Brom ist, erneut der gleichen Behandlung unterworfen. Die schließlich resultierende bromfreie Lösung wird nunmehr auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle werden zunächst auf Ton getrocknet und darauf aus wenig heißem Wasser unter nachträglichem Zusatz von viel Alkohol umkrystallisiert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren zeigte die Substanz den Schmp. 243—244°, der sich beim weiteren Umkrystallisieren nicht erhöhte. Ausbeute an Rohprodukt 55, an reinem Produkt 40% der Theorie.

0.1300 g Sbst.: 0.2156 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.139% g Sbst.: 13.2 ccm N (26°, 762 mm).

C₅H₉O₃N. Ber. C 45.79, H 6.92, N 10.67. Gef. C 45.44, H 7.00, N 10.57.

Zur Überführung in das charakteristische wasserfrei krystallisierende Kupfersalz kochte man 1 g der Verbindung mit überschüssigem Kupferhydroxyd. Aus der erhaltenen Lösung krystallisierte beim Einengen (b-)Oxy-prolin-Kupfer in kleinen blauen Oktaedern aus, die einen Gehalt von 19.21% Cu besaßen (ber. 19.63% Cu).

α-Brom-γ-oxy-piperidon-carbonsäure-lacton (IV).

Zur Bromierung löst man das Amino-valerolacton-carbonsäure-amid in Wasser oder Eisessig und fügt der auf etwa 100° erhitzten Lösung die für 1 Mol. berechnete Menge Brom zu, die rasch aufgenommen wird. Man dampft nunmehr die Lösung, aus der sich manchmal bereits Krystalle abgeschieden haben, auf ein kleines Volumen ein und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, das das schwer lösliche Brom-oxy-piperidon-carbonsäure-lacton ungelöst läßt. Die durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser gereinigte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Sie ist wenig löslich in Alkohol und Äther, löslicher in Aceton und heißem Eisessig. Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt etwa 30% der Theorie.

Auch hier ist die Reindarstellung des Amino-valerolacton-carbonsäure-amids nicht nötig. Man kann direkt die Lösung des letzteren bromieren, die man erhält, wenn man aus der bei der Einwirkung des wäßrigen Ammoniaks auf Chlor-

valerolacton-carbonester entstandenen Flüssigkeit zunächst das Chlor durch Silbercarbonat gefällt und ihr dann das freie Ammoniak durch vorsichtiges Eindampfen entzogen hat.

0.1210 g Sbst.: 7.2 ccm N (18° , 745 mm). — 0.1823 g Sbst.: 0.1512 g Ag Br.

$C_6H_6O_3NBr$. Ber. N 6.35, Br 35.60. Gef. N 6.60, Br 35.29.

α, δ -Diamino- γ -valerolacton- α -carbonsäure.

Übergießt man die eben beschriebene bromhaltige Verbindung mit etwa der 10-fachen Gewichtsmenge starken alkohol. Ammoniak, so erfolgt zunächst Lösung, nach Verlauf weniger Stunden aber Abscheidung von Krystallen des α, δ -Diamino-valerolacton-carbonsäure-amids, die nach 10 Stdn. beendet ist. Die aus heißem Wasser umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 215 — 220° , nachdem schon von 200° an Veränderung der Substanz wahrzunehmen ist. Die Verbindung, die in einer Ausbeute von etwa 70% der berechneten erhalten wird, ist kaum löslich in Alkohol, Äther und Benzol; ziemlich löslich in heißem Wasser. Mineralsäuren lösen sie leicht.

0.1422 g Sbst.: 0.2146 g CO_2 , 0.0813 g H_2O . — 0.1422 g Sbst.: 29.7 ccm N (18° , 777 mm).

$C_6H_{11}O_3N_3$. Ber. C 41.60, H 6.34, N 24.28. Gef. C 41.14, H 6.30, N 24.54.

Zur Überführung in die α, δ -Diamino-valerolacton-carbonsäure werden 2 g des eben beschriebenen Amids mit so viel einer 3-n. Natronlauge gekocht, daß auf 1 Mol. des Amids 2—3 Mol. Alkali kommen. Nach Beendigung der Ammoniak-Entwicklung fügt man der Flüssigkeit so viel einer Salpetersäure von bekanntem Gehalt zu, als dem vorher angewandten Natriumhydroxyd entspricht. Aus der erhaltenen Flüssigkeit scheidet sich dann die in Wasser schwer lösliche Diamino-valerolacton-carbonsäure im Verlauf einiger Stunden in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, und zwar in einer Ausbeute von 80% der berechneten.

Zur Reinigung wird die Verbindung, die in Alkohol und Äther nur wenig löslich ist, aus etwa der 120-fachen Menge Wasser umkrystallisiert; Schmp. 210 — 212° . Die Diamino-säure löst sich, unter Salzbildung, sowohl in wäßrigen Säuren wie Alkalien leicht auf. Die Analysen geben Werte, die für die Formel $C_6H_{14}O_6N_2$ stimmen. Die Verbindung ist hiernach also entweder die mit zwei Mol. Wasser krystallisierende Diamino-valerolacton-carbonsäure, $C_6H_{10}O_4N_2$, oder eine mit nur einem Mol. Wasser krystallisierende wasser-reichere Verbindung. Als solche käme die α, δ -Diamino- γ -oxy-valerian- α -carbonsäure, $C_6H_{12}O_5N_2$, in Betracht.

0.1638 g Sbst.: 0.2039 g CO_2 , 0.0955 g H_2O . — 0.1979 g Sbst.: 22.6 ccm N (19° , 766 mm).

$C_6H_{14}O_6N_2$. Ber. C 34.30, H 6.66, N 13.34. Gef. C 33.96, H 6.53, N 13.29.

α, δ -Diamino- γ -valerolacton (V).

Erwärmt man die Diamino-valerolacton-carbonsäure mit überschüssiger verd. Salpetersäure auf dem Wasserbade, so erfolgt lebhafte Abspaltung vom Kohlendioxyd, und aus der dann eingeeengten Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen an der Luft im Verlauf mehrerer Tage gut ausgebildete, rechteckige Tafeln des Nitrates des Diamino-valerolactons aus. Das durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser gereinigte Salz schmilzt bei 153 — 155° .

0.2034 g Sbst.: 0.1739 g CO_2 , 0.0836 g H_2O . — 0.1735 g Sbst.: 32.8 ccm N (21° , 770 mm). $C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2HNO_3$. Ber. C 23.43, H 4.73, N 21.88. Gef. C 23.32, H 4.60, N 21.83.

Auf analoge Art wurde das Chlorhydrat dargestellt, das in rhombischen Tafeln krystallisiert und bei 239 — 240° schmilzt.

0.0977 g Sbst.: 0.0998 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1225 g Sbst.: 13.45 ccm N (21°, 775 mm). — 0.1190 g Sbst.: 0.1542 g AgCl.

C₅H₁₀O₂N₂ · 2 HCl + H₂O. Ber. C 27.14, H 5.40, N 12.68, Cl 32.10.

Gef. » 27.86, » 6.79, » 12.81, » 32.06.

Das aus dem Chlorhydrat nach dem Ausfällen der Salzsäure mit Silberoxyd und Eindampfen der Lösung erhaltene freie Diamino-valerolacton stellt einen zähen, alkalisch reagierenden, schnell Wasser und Kohlensäure anziehenden Sirup dar.

Zur Darstellung des Doppelharnstoffes wurde 1 g des obigen Chlorhydrates mit etwas mehr als 2 Mol. Kaliumcyanat in konz. wädriger Lösung etwa 10 Min. auf 50–60° erwärmt und die Lösung dann zur Krystallisation hingestellt. Die nach Verlauf eines halben Tages ausgeschiedenen Krystalle wurden darauf zur Befreiung von anorganischen Salzen mit wenig Wasser behandelt. Die zurückbleibenden Krystalle des Harnstoffes erschienen unter dem Mikroskop als feine, zu halbkugeligen Aggregaten vereinigte Nadelchen. Der Harnstoff ist in heißem Wasser reichlich, in kaltem nur wenig löslich; von Alkohol wird er auch in der Siedehitze nur wenig aufgenommen. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 204–206°.

0.1605 g Sbst.: 0.2263 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1331 g Sbst.: 30.7 ccm N (23°, 751 mm).

C₇H₁₂O₄N₄. Ber. C 38.82, H 5.57, N 25.90. Gef. C 38.47, H 5.72, N 25.76.

Einwirkung von Guanidin auf Chlor-valerolacton-carbonester.

Kocht man 1 Mol. Chlor-valerolacton-carbonester mit etwa 1½ Mol. in Alkohol gelösten Guanidins am Rückflußkühler, so scheiden sich bereits in der Hitze farblose Krystalle ab, und nach dem Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt alsbald zu einem Krystallbrei. Durch Umkrystallisieren der von der Mutterlauge getrennten Krystalle wurden feine Nadeln erhalten, die keinen charakteristischen Schmelzpunkt besitzen. Die Verbindung ist, wie schon aus ihrer Darstellung ersichtlich ist, in Alkohol nur schwer löslich. Von heißem Wasser wird sie leicht aufgenommen und sie löst sich spielend bereits in der Kälte in verd. Säuren unter Salzbildung.

0.1102 g Sbst.: 0.1864 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.1059 g Sbst.: 20.6 ccm N (17°, 746 mm).

C₇H₉O₃N₃. Ber. C 45.90, H 4.90, N 22.96. Gef. C 46.14, H 5.21, N 22.77.

302. Erik Häglund: Untersuchungen über das Salzsäure-Lignin. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 23. Juni 1923.)

Bei der Fortsetzung von bereits früher mitgeteilten Untersuchungen über das Salzsäure-Lignin haben wir zum Teil Resultate bekommen, welche recht unerwartet waren und unsere Aufmerksamkeit in besondere Richtung gelenkt haben. Hier kann keineswegs das Versuchsgebiet erschöpfend behandelt werden, da das sicherlich noch viel Zeit erfordert. Es muß dem Verfasser bis auf weiteres vorbehalten werden, in der eingeschlagenen Richtung das Lignin-Problem näher zu erforschen.

Bereits in einer früheren Arbeit¹⁾ hat der Verfasser auf die Eigenschaft des Holzes hingewiesen, in verhältnismäßig kurzer Zeit von Salzsäure von etwa 45 Gew.-Proz. aufgeschlossen zu werden, wobei das »Salzsäure-Lignin« in einer Ausbeute zurückblieb, welche bei weiterer kurzer Behandlung nicht wesentlich verändert wurde. Dieses Lignin gab bei der Destillation mit Salzsäure noch einige Prozente Fur-

¹⁾ Acta Acad. Aboensis, Math. et Phys. 2, 2 [1923].