

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].

furool ab, und durch Hydrolyse des Lignins mit verd. Mineralsäure konnten Kohlenhydrate in Lösung gebracht werden, welche ausschließlich als Arabinose betrachtet wurden. Dieser Befund konnte bei den fortgesetzten Untersuchungen gesichert werden, da tatsächlich Arabinose auch in anderer Weise nachgewiesen werden konnte.

Bei den Hydrolyse-Versuchen fand bisher ein anderes Verhalten nicht genügend Beachtung. Es war das eigenartige Resultat der Hydrolyse mit verd. Mineralsäure. In der Tat wurde bei den einzelnen Versuchen gefunden, daß ein großer Teil des Lignins als Zucker in Lösung ging. Dies wurde nun näher untersucht. Es zeigte sich dabei, daß das Salzsäure-Lignin durch abwechselnde Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure in der Kälte und verd. Schwefelsäure oder Salzsäure in der Hitze weitgehend hydrolytisch gespalten werden kann.

Als Ausgangsmaterial wählten wir wie früher Fichtenholz. Das Holz wurde fein geraspelt und gesiebt. Nach der Siebung wurde das feinste Holzmehl genommen. Es ist wahrscheinlich, daß das feinste Mehl von dem härtesten Holze — dem Herbstholze — stammt. Das Holzmehl wurde vor der Hydrolyse mit Aceton und Äther extrahiert.

Bei den ersten Ausschüttelungen mit Salzsäure von 45 Gew.-Proz. während kurzer Zeit wurde ein Lignin-Rückstand von 26.1% des Holzgewichtes erhalten. Dieser Lignin-Rückstand wurde nachher mit kochender 3-proz. Salzsäure behandelt, wobei die Lösung wiederholt abgezogen und durch eine verdünnte Säure ersetzt wurde. Die Zuckermenge der einzelnen Fraktionen nahm stetig ab. Die Hydrolyse wurde so lange fortgesetzt, bis kein Zucker mit Sicherheit nachzuweisen war. Die sämtlichen Fraktionen wurden zusammengetan, mit Natriumbicarbonat abgestumpft und die Lösung auf 250 ccm eingedampft. Die Analyse auf Zucker darin ergab 0.3152 g oder 15.76% der angewandten 2 g Lignin.

Der Hydrolysen-Rückstand wog 1.3261 g, wonach 0.6739 g in Lösung gegangen sind oder 33.7% des Lignin-Gewichtes. Vor der Hydrolyse gab 1 g Lignin 0.0409 g Phloroglucid bei der Salzsäure-Destillation. Die Zuckerlösung zeigte die spez. Drehung $[\alpha]_D^{17} = 103.3^\circ$. Ein Teil der Lösung wurde mit Hefe versetzt. Dabei entstand keine Kohlensäure, und die Lösung gab nach der Behandlung dieselbe spez. Drehung. Bei der Destillation der Lösung mit Salzsäure entstand Furfurool. Aber infolge der geringen Mengen konnte eine quantitative Bestimmung nicht gemacht werden.

Bei einer Paralleluntersuchung wurde die Zuckerlösung (in dem Falle mit BaCO_3 abgestumpft) mit *p*-Bromphenyl-hydrazin behandelt. Das Hydrazon zeigte den Schmp. 155° . Von reiner Arabinose wurde das *p*-Bromphenyl-hydrazon ebenfalls hergestellt. Der Schmp. dieser Verbindung und der Misch-Schmp. waren wieder 155° . Es erscheint also sehr wahrscheinlich, daß Arabinose vorliegt. Nach der spez. Drehung der Lösung zu beurteilen, ist wahrscheinlich auch nur Arabinose vorhanden, was aber noch näher geprüft werden soll.

1.3066 g des in der angegebenen Weise hydrolysierten Lignins wurden mit 44-proz. Salzsäure 1 Stde. bei 0° behandelt. Rückstand 1.1900 g, in Lösung gegangen also: 0.1166 g = 8.9%. Die Reduktion der invertierten Lösung entsprach 0.0608 g Zucker oder 4.6%. Wurde die anfangs vollkommen klare Lösung mit Wasser verdünnt, so trat eine Fällung ein. Bei 3-stdg. Kochen der Lösung mit dem Niederschlag wurde ein Teil invertiert. Der Niederschlag löste sich aber nicht restlos. Reduzierender

Zucker nach der Inversion 0.0672 g, entsprechend 5.1% des Lignins. Der Rückstand nach dieser Behandlung mit starker Salzsäure gab bei fortgesetzter Hydrolyse mit verd. Säure in der Siedehitze 2.5% Zucker usw. Durch diese Behandlung können also erhebliche Mengen von der Lignin-substanz in Lösung gebracht werden. Nach den bisherigen Versuchen steht noch nicht fest, wie weit der Aufschluß getrieben werden kann. Man sieht jedenfalls, daß bereits bei der ersten und zweiten Behandlung der Rückstand von 26.1% auf etwa 15.8% zurückgegangen ist, ohne daß dieser gegen Hydrolyse unempfindlich geworden wäre. Je weiter der Aufschluß getrieben wird, um so schwieriger erfolgt die weitere Hydrolyse. Es läßt sich nicht übersehen, ob es möglich sein wird, das gesamte Lignin in Lösung zu bringen. Dies erscheint jedoch recht zweifelhaft.

Die als Hydrolysenprodukte festgestellten Pentosen, und zwar hauptsächlich Arabinose, betragen rund die Hälfte der Gewichtsabnahme des Lignins. Da in den Furfurol-Destillaten der Rückstände ein nicht unerheblicher Anteil von Methyl-furfurol gefunden wurde, so darf man wohl annehmen, daß neben Pentosen auch Menthyl-pentosen in nicht unerheblicher Menge als Bestandteile des Lignins vorhanden sind.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

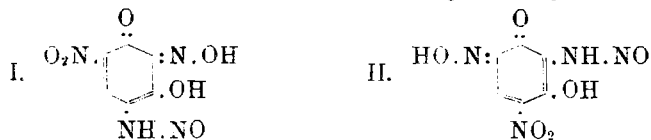
Åbo (Finnland), Institut für Holzchemie der Akademie, Mai 1923.

308. Gustav Heller, Paul Lindner und Hans Georgi: Über 2-Amino-4-nitro-resorcin und 2-Nitro-4-amino-brenzcatechin.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1923.)

Nachdem G. Heller und Sourlis über das aus 4-Amino-2-nitro-resorcin durch Einwirkung von salpetriger Säure in salzsaurer Lösung entstehende beständige primäre Nitrosamin (I) berichtet hatten¹⁾, wurde untersucht, ob das aus 2,4-Dinitro-resorcin erhaltene Amino-nitro-resorcin ein ähnliches Verhalten zeigt. Die partielle Reduktion



ist von Benedikt und Hübl²⁾ mittels Ammoniumsulfids durchgeführt worden, wobei es unentschieden blieb, ob die in 2 oder 4 befindliche Nitrogruppe reduziert wurde³⁾. Sehr leicht gelingt auch die Reduktion einer Nitrogruppe mit der berechneten Menge Zinnchlorür, worauf man aus dem Gemisch nach dem Abstumpfen mit Natriumacetat durch Zugabe von Essigsäure-anhydrid Acetamino-nitro-resorcin erhalten kann. Kochen mit Salzsäure läßt die freie Verbindung entstehen, welche durchaus beständig ist und, wie später bewiesen wird, die Aminogruppe in 2 enthält; die Substanz schmilzt bei 182°; damit identisch erwies sich das Präparat von

¹⁾ B. 43, 2581 [1910]. ²⁾ M. 2, 324 [1881].

³⁾ In Beilsteins Handbuch, III. Auflage, ist die Verbindung als 2-Amino- bezeichnet, doch scheint bisher ein Beweis dafür nicht vorzuliegen.