

scheidet nach dem Einengen und Ansäuern nach 24 Stdn. lange, weiße, zu Drüsen vereinigte Nadeln ab, Ausbeute 3.5 g. Das 3-Brom-tyrosin ist fast unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol, leichter in Eisessig und sehr leicht in heißem Wasser, aus letzterem scheidet es sich mit 2 Mol. Krystallwasser ab. Es schmilzt bei 223° unter Zersetzung.

0.1342 g Sbst. verloren nach 3-stdg. Trocknen bei 120° 0.0163 g Krystallwasser. — 0.1790 g Sbst.: 0.1135 g Ag Br. — 0.1352 g Sbst.: 5.57 ccm N (18°, 758 mm).

$C_9H_{10}O_3NBr + 2H_2O$. Ber. H₂O 12.16, N 4.73, Br 27.03. Gef. H₂O 12.15, N 4.71, Br 26.90.

Die vorliegende Verbindung ist das 3-Brom-tyrosin; denn bei weiterer Einwirkung von Brom entsteht daraus das von Zeynick⁵⁾ genauer beschriebene 3,5-Dibrom-tyrosin.

Millons Reagens wird durch Monobrom-tyrosin nicht gefärbt.

337. Otto Anderzén und Bror Holmberg: Lignin-Untersuchungen, IV.: Wasserstoffsuperoxyd-Oxydationen der Alkali-lignine.

(Eingegangen am 9. Juli 1923.)

Vor zwei Jahren teilten B. Holmberg und Th. Wintzell¹⁾ einiges über die Ligninsubstanzen der Schwarzlauge mit. Mehrere Diplomarbeiten im hiesigen Laboratorium wurden dann der weiteren Untersuchung dieser Substanzen gewidmet, wobei ihr Verhalten gegen reduzierende, wie auch gegen oxydierende Reagenzien studiert wurde. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind allerdings sehr dürftig geblieben; aber um zu zeigen, daß das Thema nicht aufgegeben worden ist, erlauben wir uns, einen Bericht über eine von ihnen zu geben, die nicht ganz ohne Erfolg war, nämlich die Untersuchung der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Alkali-lignine.

Was die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Ligninsubstanzen betrifft, so ist schon darauf ein Verfahren zur Auslösung des Lignins aus dem Holz gegründet worden²⁾, wobei das Holz mit diesem Oxydationsmittel in 3-proz., schwach ammonikalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wird und wobei als Oxydationsprodukte Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure nachgewiesen worden sind. Daselbe Reagens ist dann während der letzten Jahre hier in Stockholm mehrmals bei Lignin-Untersuchungen verwendet worden. So konnte H. J. Johansson 1918 im Reymershols-Institute die Entstehung der Malonsäure bei der Erhitzung eines Lignosulfonsäure-Präparates aus der Sulfitablauge mit wäßrigem Wasserstoffsuperoxyd konstatieren (unveröffentlicht), und dieselbe Säure isolierte dann K. H. A. Melander³⁾ im Laboratorium des Pappersmasse-Kontors nach entsprechender Behandlung des ätherlöslichen Teils der Säurefällung nach Schmelzen derselben Lignosulfonsäure mit Alkali. Andererseits meint P. Klasen⁴⁾, daß die Einwirkung von 15-proz. Wasserstoffsuperoxyd während 45 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur auf seine sogenannte α -Lignosulfonsäure (als Kalksalz)

⁵⁾ H. 114, 275 (C. 1921, II 1278).

¹⁾ Lignin-Untersuchungen, III.: B. 54, 2417 [1921].

²⁾ J. König, B. 39, 3564 [1906]; J. König und E. Rumpf, Chemie und Struktur der Pflanzen-Zellmembranen, Berlin 1914, S. 60—61.

³⁾ Svensk Pappers-Tidning 24, 621 [1921].

⁴⁾ B. 55, 452 [1922].

bei der Oxydation einer Aldehydgruppe zu Carboxyl und einer Methylengruppe zu Carbonyl stehen geblieben ist.

Auch wir erhielten beim Erhitzen der Alkali-lignine mit Wasserstoffsuperoxyd neben Kohlensäure die oben aufgezählten Säuren, also Ameisen-, Essig-, Oxal- und Malonsäure, aber außerdem auch Bernsteinsäure. Diese Säure wurde allerdings schon als Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf die »inkrustierenden Stoffe« des Holzes⁵⁾ und der Alkalischmelze der »Lignose«⁶⁾ angegeben, aber wir haben keine analytischen Belege hierfür finden können, und Klason bemerkt auch hierzu⁷⁾: »Diese Beobachtungen sind noch sehr unsicher. Eine größere theoretische Bedeutung ist nun nicht dem sicheren Nachweis der Bildung der Bernsteinsäure zuzuschreiben, aber es scheint uns jedenfalls bemerkenswert, daß die Entstehung sowohl dieser wie der anderen erwähnten Säuren wohl mit der Annahme eines Coniferyl- oder Vanillin-Komplexes als Bestandteil des Lignins vereinbar ist. Am wenigsten durchsichtig dürfte allerdings dabei die Bildung der Bernsteinsäure sein, und wir hielten es daher nicht für überflüssig, zu prüfen, ob wir diese Säure auch direkt als Oxydationsprodukt des Vanillins auffinden könnten, was uns in der Tat ohne Schwierigkeit gelang.«

Zahlreiche, hier nicht zu beschreibende Versuche des einen von uns zusammen mit S. Lindberg über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Alkali-lignine in natron-alkalischen Lösungen ergaben bis jetzt nur die schon von König nachgewiesenen Säuren. Bemerkenswert war hierbei nur, daß wir, wie auch König und Rump⁸⁾, Essigsäure in einer Ausbeute von nicht mehr als 1—1.6% erhielten, während sie bei den Oxydationen mit sauren (und heißen) Lösungen in einer Menge von 7—10.5% des Gewichtes des Lignins entstand. Wenigstens ein Teil der Essigsäure dürfte daher im letzteren Falle durch Zersetzung von zuerst gebildeter Malonsäure entstanden sein.

Beschreibung der Versuche.

1. Ausgangsmaterialien.

Die zu den unten beschriebenen Versuchen benutzten Lignin-Präparate wurden aus einer technischen Schwarzlauge dargestellt, welche aus der Sulfatcellulosefabrik Skoghall-Verkens stammte und beim Kochen von Nadelholz mit sulfid-haltiger Natronlauge erhalten worden war. Diese Schwarzlauge wurde mit Salzsäure versetzt, der entstehende Niederschlag abgenutscht, mit Chloroform-Lösung gewaschen und mit Alkohol behandelt usw. in Übereinstimmung mit dem von Holmberg und Wintzell⁹⁾ beschriebenen Verfahren. Das dabei erhaltene α -Alkali-lignin verlor über Phosphorsäure-anhydrid 6.4% an Gewicht und enthielt dann¹⁰⁾ 63.4% C, 5.1% H, 5.6% Asche, 2.5% S und 10.7% OCH₃. Bei einer Pentose-Bestimmung nach Tollen^s wurden aus 2.22 g Sbst. nur 0.0145 g Furfurol-Phloroglucid erhalten, und beim Erhitzen des Präparates während 1 Stde. zu und bei 250° unter 0.4 mm Druck entstand nur ein äußerst undeutliches Destillat von kleinen, teerigen Tröpfchen, welche bei dem Erkalten teils

5) Stutzer, zitiert nach König und Rump, oben angeführtes Werk, S. 11.

6) F. Bente, B. 8, 476 [1875], und gemäß ihm früher J. Erdmann.

7) B. 55, 454 [1922]. 8) a. a. O., S. 60—61. 9) a. a. O., S. 2421—2422.

10) Die Analysen wurden von G. Skogh in Zusammenhang mit einer noch nicht publizierten Untersuchung über Bromierungen der Alkali-lignine ausgeführt.

klebrig wurden, teils glasig erstarren. Das Lignin war nach dem Erhitzen nicht sichtbar verändert. — Das λ -Alkali-lignin aus derselben Schwarzlauge verlor über Phosphorsäure-anhydrid 3.6% an Gewicht und gab dann 66.5% C, 5.8% H, 1.65% Asche, 1.95% S und 12.3% OCH₃. Bei der Pentose-Bestimmung gaben 2.02 g Sbst. 0.0037 g Phloroglucid, und beim Erhitzen wie bei dem α -Alkali-lignin verhielt sich das λ -Lignin ganz wie jenes, aber mit der Ausnahme, daß es aufschäumte, dunkelbraun und, nach dem Erkalten, glasig wurde.

2. Wasserstoffsperoxyd-Oxydationen des α -Alkali-lignins.

Da sich die beste Arbeitsweise nicht ohne weiteres ergab, mußten wir mehrere Versuche anstellen, von denen wir einige etwas näher beschreiben möchten.

Versuch 1: 20 g α -Alkali-lignin wurden mit 100 ccm Wasser gemischt und auf dem Wasserbade während 1 Stde. mit 100 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd-Lösung in 4 Portionen versetzt. Die anfangs lebhafte Kohlensäure-Entwicklung ließ allmählich nach und hatte nach weiteren 4 Stdn. praktisch vollständig aufgehört. Die dann noch ungelöst gebliebene Substanz wurde in der Hitze abgeautscht und betrug nach dem Trocknen an der Luft 8.8 g eines graubraunen Pulvers, welches über Phosphorsäure-anhydrid 9.4% an Gewicht verlor und dann 54.24% C, 3.97% H und 4.21% Asche enthielt. Beim Erhitzen dieser Substanz zuerst bei 200° und dann bei 250° unter 0.8 mm Druck ging nur ein wenig Feuchtigkeit hinweg, und außerdem entstand eine Spur eines schwach gelbgrünen Destillats nebst einer geringen Menge eines gelblichen, krystallinischen Sublimats, das als Schwefel identifiziert wurde. Aus dem Filtrat nach der bei der Oxydation ungelöst gebliebenen Substanz ließ sich nach dem Eindunsten durch Sublimation des Rückstandes im Vakuum nur Oxalsäure isolieren.

Versuch 2: Wie Versuch 1, aber Wasser 50 ccm und Wasserstoffsperoxyd 200 ccm in 8 Portionen während 3½ Std. Nach insgesamt 10-stündigem Erhitzen war die Gasentwicklung kaum mehr wahrnehmbar, und nur einige Flocken und Klümmpchen waren dann ungelöst geblieben. Nach dem Filtern wurde die gelbbraune Lösung auf dem Wasserbade bei 15 mm abdestilliert, wobei 250 ccm eines farblosen, schwach sauer riechenden Destillats und als Rückstand 8.7 g eines einige Kräckelchen enthaltenden Sirups erhalten wurden. Aus einem Teil des Destillats wurde nach Neutralisation mit Natronlauge und Zusatz von Bleinitrat Bleiformiat (ber. 69.71, gef. 69.63% Pb) erhalten, und ein anderer Teil gab nach Erhitzen mit Quecksilberoxyd, Zusatz von überschüssiger Lauge und Neutralisation mit Salpetersäure bei nachfolgendem Zusatz von Silbernitrat Ausscheidung von Silberacetat (ber. 14.39% C, 1.81% H, 64.63% Ag; gef. 14.23% C, 1.80% H, 64.65% Ag). Aus den verbrauchten Laugen- und Säure-Mengen berechnet sich die Ausbeute an Ameisensäure zu 1.1 g und an Essigsäure zu 1.4 g, also 5.5, bzw. 7% von dem Gewicht des Lignins. Der Rückstand nach der Vakuum-Destillation wurde zum allergrößten Teil von Aceton gelöst, wonach durch Zusatz von Benzol die Lösung emulgiert und eine sirupöse, Schwefelsäure enthaltende Masse ausgefällt wurde. Die davon abdekantierte Lösung gibt bei freiwilligem Eindunsten kleine, blättrige Krystalle in einer klebrigen Grundmasse. Diese Krystalle wurden nach 2-maliger Umkrystallisation aus Wasser als Malonsäure identifiziert: Schmp. 130° (ber. 34.62% C, 3.88% H, Äquiv.-Gew. 52.0, gef. 34.99% C, 3.99% H, Äquiv.-Gew. 53.8).

Versuch 3: Wie Versuch 2, aber Erhitzen bis zum vollständigen Verschwinden des Wasserstoffsperoxyds, wozu 46 Std. erforderlich waren. Nach Abfiltrieren von etwas ausgeschiedenem Gips-Schlamm wurde das Filtrat auf dem Wasserbad bei 15 mm destilliert, der Rückstand mit 20 ccm Wasser versetzt und von neuem in derselben Weise destilliert. Die beiden Destillate enthielten gemäß Bestimmungen nach B. Holmberg und S. Lindberg¹¹⁾ zusammen 0.373 g Ameisensäure und

¹¹⁾ B. 56, 2048 [1923].

1.723 g Essigsäure. Der Rückstand nach den Vakuum-Destillationen betrug 3,5 g und bestand aus einer gelblichen, klebrigen Krystallmasse, welche beim Behandeln mit 20 ccm heißem Wasser etwas Gips ungelöst zurückließ. Die davon abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbad stark eingedunstet, wonach der Rückstand im Vakuum, zum Schluß bei 0,8 mm, erhitzt wurde. Da bis zu 120° nur eine Spur von Destillat und ein kaum sichtbares Sublimat entstand, wurde die Temperatur auf 170° gesteigert, wobei gleichzeitig der Druck allmählich auf 0,3 mm sank und ein grobkristallinisches, weißes Sublimat erhalten wurde. Dieses Sublimat schmolz unscharf bei 105–118°, und eine Lösung von 0,1838 g davon in heißem Wasser verbrauchte zur Neutralisation 31,18 ccm 0,1088-n. Baryt, während dieselbe Menge von Bernsteinsäure-anhydrid 33,78 ccm erfordert. Die titrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedunstet, wobei sich sogleich ein farbloses, grobkristallinisches Salz auszuscheiden begann, welches die Zusammensetzung des bernsteinsauren Baryts zeigte.

0,1823 g Sbst.: 0,1674 g BaSO₄.

BaC₄H₄O₄ (253,4). Ber. Ba 54,21. Gef. Ba 54,01.

Das Sublimat bestand also aus fast reinem Bernsteinsäure-anhydrid. Die Bernsteinsäure selber wurde dann in reiner Form erhalten, als das entsprechende Sublimat von zwei anderen, ähnlichen Versuchen in wenig Wasser gelöst und einige Zeit damit erhitzt wurde. Die dabei erhaltenen Lösungen gab beim Erkalten kleine, farblose Tafeln vom Schmp. 185–186° (eine Mischprobe mit Kahlbaumscher Bernsteinsäure zeigte denselben Schmp.) und der richtigen Zusammensetzung.

0,1474 g Sbst.: 0,2183 g CO₂, 0,0684 g H₂O.

C₄H₆O₄ (118,07). Ber. C 40,67, H 5,12. Gef. C 40,40, H 5,19.

3. Wasserstoffsuperoxyd-Oxydationen des λ -Alkali-lignins.

Da sich das λ -Alkali-lignin im großen und ganzen gegen Wasserstoffsuperoxyd wie das α -Lignin verhielt, beschreiben wir nun einige der mit jenem Lignin ausgeführten Versuche in größter Kürze.

Versuch 1: Wie Versuch 1 oben. Ungelöste Substanz 8,5 g, welche über Phosphorsäure-anhydrid 6,7% an Gewicht verlor und dann 57,39% C, 4,37% H und 0,63% Asche enthielt. Die Verarbeitung der entstandenen Lösung ergab nichts Besonderes.

Versuch 2: Wie Versuch 2 oben, aber 15–18-stdg. Erhitzen, ehe die Substanz sich vollständig gelöst hatte. Die Verarbeitung der Lösung gab 0,9 g Ameisensäure und 2,1 g Essigsäure, entsprechend 4,5, bzw. 10,5% des Gewichts des Lignins, und außerdem wurde Malonsäure in fester Form isoliert und Oxalsäure qualitativ nachgewiesen.

Versuch 3: Wie Versuch 3 oben, aber 28-stdg. Erhitzen genügte, um alles Wasserstoffsuperoxyd zum Verschwinden zu bringen. Von Ameisensäure wurden hier 0,606 g oder 3,0% und von Essigsäure 2,007 g oder 10,0% erhalten, und bei der schließlich Vakuum-Sublimation entstanden 0,4 g eines grobkristallinischen Sublimats von Bernsteinsäure-anhydrid, welches nach Lösen in heißem Wasser Bernsteinsäure vom Schmp. 185–186° und Äquiv.-Gew. 59,1 (ber. 59,0) gab.

4. Wasserstoffsuperoxyd-Oxydation des Vanillins.

In einem Versuch über die Wasserstoffsuperoxyd-Oxydation des Vanillins wurden 10 g von diesem Stoffe mit 50 ccm Wasser und dann auf dem Wasserbade mit 100 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung in mehreren Portionen im Laufe von 2 Std. versetzt. Die Reaktion war anfangs so heftig, daß das Gemisch mitunter gekühlt werden mußte, und das Vanillin ging sogleich in eine ölige und teerige, dunkelbraune Masse über, welche sich nach etwa 5 Std. gelöst hatte. Erst nach 80 Std. war aber das Wasserstoffsuperoxyd vollständig verschwunden, wobei auch die zuerst rotgelbe Lösung farblos geworden war. Beim Abdestillieren der Lösung auf dem

Wasserbade und bei 15 mm Druck wurde ein farbloses Destillat und als Rückstand 0.6 g einer farblosen, krystallinischen Masse erhalten. Das Destillat enthielt gemäß der Bestimmungsmethode von Holmberg und Lindberg 0.081 g (oder 0.8% des Gewichts des Vanillins) Ameisensäure und 0.623 g (= 6.2%) Essigsäure. Daß wirklich Essigsäure entstanden war, wurde wie im Versuch 2 bei dem α -Alkali-lignin oben gezeigt. Das dabei erhaltene Silberacetat enthielt 14.18% C, 1.88% H, 64.47% Ag gegen berechnet 14.38%, 1.81% H, 64.63% Ag.

Der Rückstand nach der Vakuum-Destillation löste sich leicht in Wasser, und die Lösung gab bei freiwilligem Eindunsten zum Schluß weiße, tafelförmige Kryställchen in einer sirupösen Mutterlauge. Diese Kryställchen bestanden gemäß Schmp. 185—186° und Äquiv.-Gew. (ber. 59.0, gef. 59.1) aus Bernsteinsäure.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1923.

338. Bror Holmberg und Sven Lindberg:
Titrimetrische Bestimmung der Ameisensäure.

(Eingegangen am 9. Juli 1923.)

Zur Bestimmung der Ameisensäure sind schon mehrere Methoden angegeben worden¹⁾, welche indessen mehr oder weniger unzuverlässig sind, wenn die Ameisensäure nicht rein, sondern in Gemisch mit anderen angreifbaren Stoffen vorliegt, und dies um so mehr, je aggressiver das zu verwendende Reaktionsmittel ist. Am gelindesten dürften hierbei die Mercuriverbindungen wirken, und besonders das Sublimat wird daher im allgemeinen empfohlen, wobei, wenn die Ameisensäure als Salz anwesend ist, die Reaktion durch die Formel:



repräsentiert werden kann. Zur Ermittlung der quantitativen Verhältnisse ist man bei der gravimetrischen Bestimmung des entstehenden Kalomels geblieben, was indessen u. a. wegen der Schwierigkeit, dieses Salz ohne Verluste rein zu waschen und zu trocknen, die Einhaltung passender Konzentrationen und gewisser Vorsichtsmaßregeln beim Trocknen voraussetzt, wenn man genaue Resultate erhalten will.

¹⁾ A. Béhal, A. ch. [7] 20, 413 [1900]. — M. Wegner, Fr. 42, 427 [1903]. — J. Klein, Ar. 225, 524 [1887]; B. 39, 2640 [1906]. — A. Lieben, M. 14, 746 [1893]. — H. C. Jones, Am. 17, 540 [1895]. — H. Großmann und A. Aufrecht, B. 39, 2455 [1906]. — Portes und Ruyssen, C. r. 82, 1504 [1876]. — A. Scala, G. 20, 393 [1890]. — A. Leys, Bl. [3] 19, 472 [1898]. — C. Coutelle, J. pr. [2] 73, 67 [1906]. — E. Buchner, J. Meisenheimer und H. Schade, B. 39, 4217 [1906]. — H. Franzen und G. Greve, J. pr. [2] 80, 368 [1909]. — H. Franzen und F. Egger, J. pr. [2] 83, 323 [1911]. — H. Fincke, Bio. Z. 51, 253 [1913]. — Fr. Auerbach und H. Zeglin, Ph. Ch. 103, 161 [1923] (C. 1923, II 1138). — H. Delehaye, Ann. d. Falsifications 3, 386 [1910]. — E. L. Rinman, Svensk Kemisk Tidskrift 23, 166 [1911]. — H. Bergström, Bihang till Jern-Kontorets Annaler 13, 37 [1912]. — Å. Bergh, Arkiv för kemi usw. 5, Nr. 14 [1914]. — P. Klason, Svensk Kemisk Tidskrift 25, 180 [1913]. — H. Freyer, Ch. Z. 19, 1184 [1895]. — Nicloux, Bl. [3] 17, 839 [1897]. — F. Tsironopinas, C. 1918, I 952. — D. S. Macnair, Fr. 27, 398 [1888]. — E. Heuser, Ch. Z. 39, 57 [1915]. — E. Rupp, Ar. 243, 69 und 102 [1905]. — H. Mäder, Apoth.-Ztg. 27, 746 [1913].