

Vorstehende Werte sind kleiner als der Methoxyl-Gehalt von Ligninen, die nach andern Methoden dargestellt worden sind. W. Fuchs hat in seiner Monographie über das Lignin<sup>7)</sup> die Daten zusammengestellt. Darnach enthält das Schwefelsäure-Lignin von Coniferenholz 13.95—16.40% Methoxyl; das Salzsäure-Lignin 11.60—14.67% Methoxyl; ein durch alkalischen Aufschluß gewonnenes Lignin 13.55% Methoxyl; dagegen beträgt der Methoxyl-Gehalt von genuinem Lignin 21.5%.

12. Unter der Voraussetzung, daß das mit Alkohol-Benzol-Gemisch extrahierte Holz nur Methoxylgruppen enthält, die am Lignin gebunden sind, müßte der Methoxyl-Gehalt des dargestellten Lignins dem Methoxyl-Gehalt des extrahierten Holzes entsprechen.

Man vergleiche die zugehörigen Zahlen:

Probe	A	B	C	D	M I	M II	M III
<b>Methoxyl-Gehalt des Lignins:</b>							
nach Tabelle 4 und 7 .....	17.24	17.22	18.20	17.91	17.64	14.89	14.83 %
nach Tabelle 8 .....	11.26	—	13.39	11.96	—	11.17	—

Bei einem Vergleich vorstehender Zahlen ersieht man, daß große Unterschiede vorhanden sind, und zwar ist der Methoxyl-Gehalt der nach Urban isolierten Lignine im allgemeinen um ungefähr 6% niedriger als im extrahierten Holz. Bei der vorgeschrittenen Destruktion beträgt dieser Unterschied nur rund 3%, so daß hier nach dem Methoxyl-Gehalt dreierlei Lignine zu unterscheiden sind: 1. das Lignin im gesunden, korrodierten und schwach destruuierten Holz, 2. das Lignin in stark destruuiertem Holz (M III) und 3. das nach Urban dargestellte Lignin. Die isolierten Lignin-Präparate haben durch die chemische Behandlung eine Veränderung erlitten, zum mindesten einen Verlust von ungefähr 6% Methoxyl. Dagegen bleibt das Lignin, das beim Abbau des Holzes auf biologischem Wege durch Korrosion und in den ersten Stadien der Destruktion erhalten wird, im Methoxyl-Gehalt zunächst unverändert. Erst wenn bei der Destruktion die Cellulose größtentheils aufgezehrt ist, wird der Methoxyl-Gehalt gemindert (Probe M III), aber nicht so stark wie bei der chemischen Reindarstellung. Das durch den fadenpilzlichen Destruktionsprozeß in großer Menge erhältliche Lignin erscheint demnach mit Bezug auf den Methoxyl-Gehalt weniger verändert als das auf chemischem Wege erhältliche.

### 327. Franz X. Erben: Über Chlor-arsinoso-chinin (III. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Rudolf-Spitals in Wien.]

(Eingegangen am 25. August 1928.)

In der früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß die Synthese des Chlor-arsinoso-chinins aus Dehydro-chinin mit Arsenclichlorid eine Temperatur von 130—135° durch einige Stunden erfordert. Niedrigere Temperaturen ergaben Produkte mit geringerem Arsengehalt.

<sup>7)</sup> W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin 1926.

<sup>1)</sup> Erben und Philippi, Über Chlor-arsinoso-chinin (Zweite Mitteilung), B. 60, 122 [1927].

Doch konnte auch bei Zimmer-Temperatur, nur nach viel längerer Einwirkungsdauer, eine feste Bindung von Arsen an Chinin erzielt werden, welche aber auf 2 Mole Chinin 1 Arsen und 1 Chlor in nicht-ionisierter Form enthielt. Dieser Körper — ein Chlor-arsinoso-dichinin — wurde erhalten, wenn scharf getrocknetes Dehydro-chinin in überschüssigem Arsentrichlorid unter gelindem Erwärmten gelöst (auf 20 g  $\text{AsCl}_3$  ca. 3.5 g der Base) und gut verschlossen im Dunkeln bei Zimmer-Temperatur  $\frac{1}{2}$  Jahr stehen gelassen wurde.

Das hellbraunliche, dünn sirup-artige Reaktionsprodukt löste sich zum größten Teil in einer größeren Menge warmen Wassers, nur ein kleiner, dunkler gefärbter Teil blieb ungelöst. Die Lösung wurde mit Ammoniak gefällt, der reichliche, weiße Niederschlag mit viel Wasser gewaschen und wiederholt nach Lösung in sehr verd. Salz- resp. Schwefelsäure umgefällt, zuletzt nach dem Trocknen mit Chlороform extrahiert, um unverändertes Dehydro-chinin zu entfernen.

Das Produkt (Präparat Nr. 120a) hatte einen Arsengehalt von 9.18%, der sich nach neuerlichem wiederholtem Umfällen und gründlicherer Extraktion mit Chloroform (Präparat Nr. 120c) auf 9.59% hob. Der Chlor-Gehalt dieses Präparates ist 5.10%, das Molekulargewicht nach der Campher-Methode über 600 (die Substanz war in Campher nur schwer unter Bräunung löslich!).

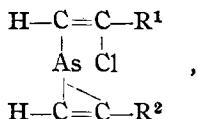
Zum Unterschied von Chlor-arsinoso-chinin löste es sich in warmem Nitro-benzol, aus dem beim Abkühlen nur ein kleiner Teil ausfiel, der Hauptteil (Präparat Nr. 121b) konnte aus der Nitro-benzol-Lösung durch Äther als weißes (nur mit einem Stich ins Fleischfarbene) Präzipitat gefällt werden. Der Arsengehalt ist gleich geblieben mit 9.64%, der Chlor-Gehalt fiel etwas auf 4.50%. Der Schmelzpunkt ist  $202^{\circ}$  (korrig.), bei  $170^{\circ}$  beginnt sich die Substanz allmählich zu bräunen.

Der Körper ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Pyridin, Anilinöl, auch zum Unterschied von Chlor-arsinoso-chinin in Schwefelkohlenstoff und Nitro-benzol, schwer löslich in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Essigäther, unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, Xylool.

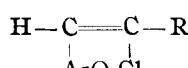
Der kleine, in Nitro-benzol unlösliche Anteil war etwas dunkler und arsenreicher, ebenso wie der in warmem Wasser unlösliche Teil des Reaktionsproduktes (Präp. Nr. 120b) mit 10.73% As.

Für ein Chlor-arsinoso-dichinin,  $[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2]_2\text{AsCl}$ , mit einem Molekulargewicht von 754.8 berechnet sich der Arsengehalt mit 9.95%, der Chlor-Gehalt mit 4.70%. Gefunden wurde im reinsten Präparat 9.64% As und 4.50% Cl, so daß kein Zweifel besteht, daß das Hauptprodukt der Einwirkung von  $\text{AsCl}_3$  auf Dehydro-chinin in der Kälte diese Verbindung ist, welche nach mannigfachen Reinigungs-Prozeduren mit einer Ausbeute von ca. 70% gewonnen wurde.

Die Konstitutionsformel für das Chlor-arsinoso-dichinin wäre anzunehmen wie folgt:



demgegenüber Chlor-arsinoso-chinin:



Präparat Nr. 120a: 0.1115 g Sbst.: 0.0212 g  $Mg_2As_2O_7$ ; gef. 9.18 % As.

Präparat Nr. 120b: 0.1030 g Sbst.: 0.0229 g  $Mg_2As_2O_7$ ; gef. 10.73 % As.

Präparat Nr. 120c: 0.0963 g Sbst.: 0.0191 g  $Mg_2As_2O_7$ ; gef. 9.59 % As.

0.0691 g Sbst. verbrauchten 4.0 ccm Ag-Lösung (1 ccm = 0.000881 g Cl); gef. 5.10 % Cl.

Präparat Nr. 121b: 0.0801 g Sbst.: 0.0160 g  $Mg_2As_2O_7$ ; gef. 9.64 % As.

0.0701 g Sbst. verbrauchten 5.0 ccm Ag-Lösung (1 ccm = 0.0006308 g Cl); gef. 4.50 % Cl.

Als Nachtrag zur zweiten Mitteilung sei erwähnt, daß das Chlor-arsinoso-chinin in Nitro-benzol auch in der Wärme unlöslich ist und bei starkem Erhitzen damit dunkel wird. Die dort erwähnten, reinen Präparate 74/1 und 77/3 (aus 77/2) behielten auch nach Behandlung mit Nitro-benzol ihren Arsengehalt, sowie ihren Schmelzpunkt (212–214°, korr.). Es erübrigts sich daher diese Behandlung zur Entfernung von eventuell beigemengtem Chlor-arsinoso-dichinin.

Eine geringfügige dunkelgefärbte Verunreinigung war dadurch wegzubringen, daß man das einfach schwefelsaure Salz herstellte. Dieses ist in heißem Wasser löslich, während ein kleiner, schwarzer Rest ungelöst blieb. Dieses Salz, das in glasigen, hellgelben Häuten beim Stehen über Schwefelsäure ausfiel, ist getrocknet und pulverisiert fast weiß mit einem geringen Stich ins Gelbbräunliche (Präparat Nr. 122b) und hat 15.14% As (ber. 15.06%) und 6.60% Cl (ber. 7.12%). Zusatz einer wäßrigen Lösung von Natrium sulfurosum zur klaren wäßrigen Lösung des einfach schwefelsauren Chlor-arsino-chinins gab einen dichten, weißen Niederschlag, der sich als mikrokristallinisch erwies und nach entsprechendem Waschen und Trocknen (Präparat Nr. 122B) einen Arsengehalt von 15.32% ergab (berechnet für einfach schwefligsaures Chlor-arsinoso-dichinin 15.55%).

Präparat Nr. 74/1: Wiederholung der Arsen-Bestimmung, da in der früheren Mitteilung (l. c.) das Arsen als  $MgNH_4AsO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ , Faktor 0.3938 (nicht wie dort irrtümlich bemerkt als  $Mg_2As_2O_7$ ) gewogen wurde. 0.1101 g Sbst.: 0.0374 g  $Mg_2As_2O_7$  (Faktor 0.48275); gef. 16.40 % As (ber. 16.71 % As).

Nach Behandlung mit Nitro-benzol: 0.0744 g Sbst.: 0.0252 g  $Mg_2As_2O_7$ ; gef. 16.35 % As.

Präparat Nr. 77/3: Wiederholung der Arsen-Bestimmung: 0.0931 g Sbst.: 0.0320 g  $Mg_2As_2O_7$ ; gef. 16.59 % As (ber. 16.71 % As).

Nach Behandlung mit Nitro-benzol: 0.1125 g Sbst.: 0.0383 g  $Mg_2As_2O_7$ ; gef. 16.43 % As.

Präparat Nr. 122b: 0.0877 g Sbst.: 0.0275 g  $Mg_2As_2O_7$ ; gef. 15.14 % As.

Präparat Nr. 122B: 0.0819 g Sbst.: 0.0260 g  $Mg_2As_2O_7$ ; gef. 15.32 % As.