

als grünen Schlamm abgesetzten Chromsalzen und filtriert. Die schon krystallisierte Chlorverbindung kann durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Xylool, Nitro-benzol und Anilin gereinigt werden. Durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt wurde ihre Identität mit dem früher beschriebenen 4,10-Dichlor-perylen festgestellt.

#### 4,10-Dibrom-perylen (A. Pongratz).

In eine auf 90° erwärmte Lösung von 1 g Perylen in 25 g Nitro-benzol läßt man unter Röhren je eine der Mischungen: 5 ccm wäßrige 50-proz. Natriumbromid-Lösung + 20 ccm Eisessig und 3 g Perhydrol (Merck) + 15 ccm Eisessig im Laufe von 15 Min. zutropfen. Die nach dem Erkalten auskrystallisierte Verbindung wurde filtriert und durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Xylool, Nitro-benzol und Anilin gereinigt. Schmp. 290°. Der Misch-Schmelzpunkt mit 4,10-Dibrom-perylen zeigte keine Depression.

### 103. Karl Freudenberg und Max Harder: Formaldehyd als Spaltstück des Lignins.<sup>1)</sup>

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

(Eingegangen am 31. Dezember 1926.)

Salzsäure-Lignin liefert bei der Pentosan-Bestimmung nach Tollen einen Niederschlag von Phloroglucid, der, auf Pentosan berechnet, regelmäßig einen Gehalt von 4—6% solcher Kohlehydrate anzeigt. Dabei ist ohne Belang, ob das Lignin nach R. Willstätter und L. Zechmeister<sup>2)</sup> oder nach der unten angegebenen, modifizierten Vorschrift dargestellt wird. Es fiel auf, daß der Niederschlag rotbraun statt, wie bei Pentosen, schwarz-grün, sowie teilweise alkohol-löslich war. Danach hätte Methyl-furol oder aus Hexosen gebildetes Oxymethyl-furol<sup>3)</sup> den Phloroglucin-Niederschlag bilden können, da diese Furan-Derivate braune Niederschläge liefern. Tatsächlich aber gibt Formaldehyd Anlaß zu dieser Fällung. Dies wird deutlich, wenn statt Phloroglucin überschüssige Barbitursäure als Kondensationsmittel angewendet wird; es entsteht das krystalline Reaktionsprodukt aus 2 Mol. Barbitursäure mit 1 Mol. des Aldehyds.

Die Menge des abgespaltenen Formaldehyds läßt sich auf etwa 0.6—0.8% des Lignins schätzen; bei Anwendung von Phloroglucin entsteht aus diesem geringen Betrage so viel Niederschlag, daß gegen 5% Pentosan vorgetäuscht werden. Andere flüchtige Aldehyde, die mit Phloroglucin oder Barbitursäure reagieren, werden bei der Salzsäure-Destillation des Lignins nicht abgespalten.

Wenn die gefundene Menge auch sehr gering ist, bleibt sie dennoch beachtenswert. Denn sie zeigt erneut, daß nicht allzuviel freie Phenol-Gruppen im Lignin vorliegen können; sie würden den Formaldehyd bei seiner Entstehung durch Kern-Kondensation nahezu vollständig festhalten. Wird Piperonylsäure unter den gleichen Bedingungen der Salzsäure-Destillation unterworfen, so wird die Methylen-dioxy-Gruppe als Formaldehyd und

<sup>1)</sup> 2. Mitteilung über das Lignin; 1. Mitt.: A. 448, 121 [1926].

<sup>2)</sup> B. 46, 2401 [1913].

<sup>3)</sup> F. W. Klingstedt, Ztschr. analyt. Chem. 66, 129 [1925].

nicht, wie das Schrifttum angibt, als elementarer Kohlenstoff abgespalten. Aber nur ein Drittel des Formaldehyds läßt sich nachweisen; der Rest verfällt offenbar der Kondensation mit der freiwerdenden Protocatechusäure.

Wir möchten die Vermutung aussprechen, daß der Formaldehyd im Lignin in der gleichen Weise wie im Piperonal, also an benachbarte Phenol-Gruppen, gebunden ist. Einmal bildet sich bei der Kalischmelze des Lignins Protocatechusäure wie aus Piperonylsäure; ferner glauben wir gelegentlich, neben dem bei Umsetzungen des Lignins häufig auftretenden Vanillin-Geruch, auch den Duft des Heliotrops wahrgenommen zu haben. Weiterhin kommt, angesichts der Vorbehandlung des Lignins mit kalter konz. Säure, eine aliphatische acetal-artige Bindung des Formaldehyds, etwa an benachbarte Zucker-Hydroxyle, nicht in Betracht; denn solche Methylenäther sind säure-empfindlich<sup>4)</sup> und müßten schon längst vor der Salzsäure-Destillation gespalten sein. Es bliebe alsdann nur noch die Abspaltung von Formaldehyd aus Benzylalkoholen, etwa Oxy-benzylalkoholen oder ihren Kondensationsprodukten, übrig; aber wir konnten ihn nach der Salzsäure-Destillation des Salicylalkohols auch nicht in Spuren nachweisen. Ebenso wenig entsteht er neben Furol-Derivaten aus Hexosen oder Pentosen, vorausgesetzt, daß die von Töllens angegebenen Bedingungen eingehalten werden. Bei anderer Arbeitsweise kann aus Zuckern Formaldehyd abgespalten werden<sup>4a)</sup>.

Trifft unsere Vermutung zu, so müssen wir annehmen, daß der Aldehyd bei seiner Abspaltung sogleich teilweise mit den freiwerdenden Brenzcatechin-Kernen kondensiert wird, und daß wir auf dem bisher begangenen Wege nur einen Teil der wirklich vorliegenden Methylen-dioxy-Gruppen nachweisen können. Wir schätzen den tatsächlichen Gehalt an Formaldehyd auf rund 2 %.

K. Freudenberg und H. Heß haben die Ergebnisse einer Studie über das Lignin folgendermaßen zusammengefaßt<sup>5)</sup>: „In 820 g Lignin befinden sich 16 Grammatome Sauerstoff. Von diesen gehören 4 den Methoxylgruppen, mehr als vier weitere aliphatischen, vorwiegend sekundären, vielleicht hydroaromatischen Hydroxylen an. Ungefähr eines ist phenol-artig, ein halbes dürfte Carbonyl-Sauerstoff sein. Der Rest (6—7 Sauerstoffatome) entzieht sich jeder Beeinflussung“. Von diesen unerklärten Sauerstoffatomen wird durch die Auffindung des Formaldehyds ungefähr eines gedeutet. Denn auf 820 g Lignin haben wir  $\frac{1}{2}$  Mol. Formaldehyd anzunehmen, das  $\frac{2}{3}$  Atome Sauerstoff in Methylen-dioxy-Bindung festzuhalten vermag.

Die Frage nach der Anwesenheit von Pentosen im Lignin kann dahin beantwortet werden, daß in unseren Salzsäure-Ligninen nach Töllens keine Pentosen, überhaupt keine Kohlehydrate nachgewiesen

<sup>4)</sup> B. Töllens, B. **32**, 2585 [1899]; C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **22**, 159 [1903].

<sup>4a)</sup> G. Klein, Biochem. Ztschr. **169**, 132 [1926].

<sup>5)</sup> A. **448**, 125 [1926]. — Um die Literatur-Angaben der erwähnten Arbeit zu ergänzen, sei bei dieser Gelegenheit nachgetragen, daß den Toluol-*p*-sulfonsäure-ester des 2,4-Dinitro-phenols und seine Wechselwirkung mit Ammoniak, sowie Pyridin bereits F. Ullmann und G. Nádai, B. **41**, 1872 [1908], beschrieben haben. Umsetzungen von Sulfonsäure-phenylestern mit Aminen hat ferner G. Schroeter, A. **418**, 161 [1919], an der Methan-disulfonsäure untersucht.

werden können. Auch das von E. Hägglund<sup>6)</sup> an ähnlichen Präparaten zum Nachweis von Pentosen angewendete Verfahren — oft wiederholte Extraktion des Lignins mit heißer verdünnter Säure — blieb ergebnislos. Wir erhielten überhaupt keinen Fehlings-Lösung reduzierenden Extrakt. Der Abbau unseres Lignins mit Chlordioxyd nach E. Schmidt<sup>7)</sup> lieferte uns gleichfalls keine Kohlehydrate, sondern, neben geringen Mengen ungelöster Anteile unvollständig abgebauten Lignins wasser-lösliche, stark chlor-haltige Produkte von Gerbstoff-Charakter, die in Alkohol, sowie in Aceton in der Kälte spielend löslich waren. Die Einwirkungsprodukte des Chlordioxyds auf Hexosen erweisen sich dagegen als unlöslich in den genannten organischen Lösungsmitteln. Unsere Feststellung berührt nicht die Angabe von E. Schmidt, daß in dem von ihm mit „Inkrusten“ bezeichneten Anteilen des Holzes Kohlehydrate vorkommen.

Nach unserer Ansicht liegt kein Anlaß vor, im Salzsäure-Lignin Pentosen oder Hexosen frei oder in lösbarer Bindung anzunehmen. Dagegen ist es denkbar, wenn auch unwahrscheinlich, daß Monosen bei der Darstellung des Lignins unter Verlust ihrer Eigenschaften als Zucker durch Kern-Kondensation in die aromatischen Systeme des Lignins eintreten.

Bei der Pentosan-Bestimmung im Holze muß der Formaldehyd in Zukunft berücksichtigt werden. Im Fichtenholze sind etwa 1.5% Pentosan weniger anzunehmen als bisher (vorgetäuscht durch 0.20—0.25% Formaldehyd). F. W. Klingstedts treffende Kritik der Pentosan-Bestimmung (l. c.) muß in dieser Richtung ergänzt werden.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Lignins diente das früher beschriebene Material<sup>8)</sup>. Zunächst wird das Holzmehl nach A. Friedrich und J. Diwald<sup>9)</sup> mit der 50-fachen Menge 5-proz. Natronlauge 36 Stdn. unter häufigem Umschütteln bei 20° behandelt, dann wird dekantiert und noch 3-mal auf die gleiche Weise alkalisch extrahiert. Schließlich wird mit Wasser, verd. Essigsäure und heißem Wasser ausgewaschen. Alsdann wird zur Entfernung eines Teiles der Pentosane mit der 50-fachen Menge 1-proz. Schwefelsäure 3—4 Stdn. ausgekocht, filtriert und noch 3-mal auf die gleiche Weise behandelt. Zuletzt löst die Säure keine reduzierenden Zucker mehr. Im ganzen werden 10—15% Zucker gelöst, die zum Teil aus Pentosens bestehen. 100 g des so vorbehandelten, lufttrocknen Holzes werden mit dem Gemisch von 750 ccm sirupöser Phosphorsäure<sup>10)</sup> und 2250 ccm konz. Salzsäure ( $d = 1.18$ ) 48 Stdn. bei 18° aufbewahrt. Die Flüssigkeit wird durch ein Wolltuch filtriert, der Rückstand mit Salzsäure-Phosphorsäure, Salzsäure ( $d = 1.18$ ), verd. Salzsäure, viel Wasser, verd. Ammoniak, verd. Essigsäure und wieder mit Wasser gewaschen, zerrieben, ausgekocht, mit Alkohol ausgewaschen, 24 Stdn. im Apparat mit

<sup>6)</sup> Cellulose-Chem. 4, 73 [1923]. — Zusatz bei der Korrektur: In einer neuesten Arbeit (Biochem. Ztschr. 179, 376 [1927]) stellen E. Hägglund und T. Rosengvist dagegen fest, daß der bei der Salzsäure-Destillation des Lignins entstehende flüchtige Aldehyd kein Furol-Derivat ist.

<sup>7)</sup> vergl. W. Fuchs und E. Honsig, B. 59, 2850 [1926].

<sup>8)</sup> K. Freudenberg und H. Heß, A. 448, 131 [1926].

<sup>9)</sup> Monatsh. Chem. 46, 31, 597 [1925].

<sup>10)</sup> vergl. H. Urban, Cellulose-Chem. 7, 73 [1926].

Alkohol extrahiert, durch Verkochen mit Wasser vom Alkohol befreit und feucht aufbewahrt. Die Vorbehandlung des Holzes mit Alkali und verd. Säure führt zu etwas helleren Lignin-Präparaten.

Das gut getrocknete Material enthält 64.7 % C, 5.5 % H, 15.5 % Methoxyl, sowie 0.5 % Asche.

Wenn dieses Lignin-Präparat mit Salzsäure vom spez. Gew. 1.21 bei  $20^0$  25 Min. geschüttelt wird<sup>11)</sup>, so fällt aus dem rasch gewonnenen Filtrat bei der Verdünnung mit der 10-fachen Menge Wasser stets ein leichter flockiger Niederschlag aus. Diese Erscheinung tritt erneut auf, wenn dieses Lignin wiederum der gleichen Behandlung unterworfen wird. Wenn es sich um Cellulose handelt, was uns nicht erwiesen scheint, so kann es sich nur um Bruchteile von Prozenten handeln.

Der Gehalt an vermeintlichem Pentosan (5.3 %) änderte sich nicht, als das Lignin 13-mal mit stets erneuter 5-proz. Schwefelsäure je 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurde<sup>12)</sup>. Die vereinigten schwefelsauren Auszüge wurden mit Bariumhydroxyd von Schwefelsäure befreit und hinterließen beim Verdampfen im Vakuum einen geringen gelblichen Rückstand, der sich zur Hauptsache aus Mineralbestandteilen zusammensetzte und keinen Zucker enthielt.

Eine Probe des Lignins blieb mit 45-proz. Kalilauge 14 Stdn. bei  $20^0$  stehen und zeigte nach der Aufarbeitung wieder denselben „Pentosan“-Gehalt.

#### Nachweis des Formaldehyds.

3 g Lignin (auf Trockengewicht bezogen) werden nach Tollens<sup>13)</sup> mit 12-proz. Salzsäure destilliert. Wenn das Destillat (360 ccm) ohne weitere Behandlung mit überschüssiger Barbitursäure versetzt wird, so fällt die Formaldehyd-Verbindung zwar einheitlich krystallisiert aus, aber sie ist mit einer gelben Verunreinigung behaftet, die schwer zu entfernen ist. Besser ist es, das salzaure Destillat zunächst im Apparat 12 Stdn. auszäthern. Der Äther nimmt eine sehr geringe Menge eines nach Heliotrop und Vanillin duftenden Öles auf, das weder mit Barbitursäure, noch mit Phloroglucin-Salzsäure reagiert. Spurenweise im Öl auftretende Krystalle konnten nicht identifiziert werden.

Die ausgeätherte Lösung wird mit 100 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Barbitursäure in 12-proz. Salzsäure versetzt<sup>14)</sup> und die Mischung 48 Stdn. in den Eisschrank gebracht. Zwischendurch wird geimpft und gerieben. Der sandig-krystallinische, ganz hellgelb gefärbte Niederschlag wird mit 50 ccm Wasser gewaschen und bei  $100^0$  getrocknet. Die Substanz verkohlt gegen  $300^0$ .

3.965 mg Sbst.: 5.834 mg CO<sub>2</sub>, 1.197 mg H<sub>2</sub>O. — 3.791 mg Sbst.: 0.669 ccm N ( $19^0$ . 763 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (268.15). Ber. C 40.29, H 3.01, N 20.90. Gef. C 40.51, H 3.41, N 20.66.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Pyridin, kaum löslich. Aus sehr viel Wasser kann sie umkrystallisiert werden.

<sup>11)</sup> K. Kürschner, Zur Chemie der Ligninkörper, S. 35 [1925].

<sup>12)</sup> E. Häggland, Cellulose-Chem. 4, 73 [1923].

<sup>13)</sup> vergl. G. Zemplén in Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 5, S. 195.

<sup>14)</sup> Hergestellt durch Auflösung von 2 g Barbitursäure in 100 ccm Säure, Krystallisation auf Eis und Filtration; K. Frommherz, Ztschr. physiol. Chem. 50, 214 [1906].

Die Ausbeute beträgt 0.185 g. Demnach sind 0.7% Formaldehyd im Lignin nachgewiesen. Die Ausbeute ist kaum größer, wenn die Ausätherung unterlassen wird.

Zum Vergleich wurde die Verbindung aus Formaldehyd mit und ohne Destillation der salzsäuren Lösung hergestellt. Sie stimmte völlig mit dem oben beschriebenen Kondensationsprodukte überein.

4.211 mg Sbst.: 6.250 mg  $\text{CO}_2$ , 1.278 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — Gef. C 40.48, H 3.39.

Der Niederschlag aus Formaldehyd und Barbitursäure wurde auch aus einem Lignin erhalten, das aus einem Holz stammte, das nicht mit Alkali und verd. Säure vorbehandelt war.

Mit Phloroglucin fällt unter den Bedingungen der Pentosan-Bestimmung nach Tollens ein Kondensationsprodukt, das 1—2 Mol. Phloroglucin auf 1 Mol. Formaldehyd enthält<sup>15)</sup>. Aus Lignin werden 5—6% Phloroglucid gewonnen. Dieser Betrag ändert sich nicht, wenn die Vorbehandlung des Holzes mit Alkali oder verd. Säure unterlassen wird.

#### Nachweis des Formaldehyds aus Piperonylsäure.

0.300 g Piperonylsäure<sup>16)</sup> werden mit 12-proz. Salzsäure destilliert. Aus den ersten 360 ccm des Destillats wurden 0.1435 g des Barbitursäure-Niederschlags gewonnen. Die nächsten 360 ccm lieferten 0.0394 g. Das 3. Destillat gab keinen Niederschlag mehr. Die gefundenen 0.1829 g entsprechen 37% der Theorie.

Die Angabe<sup>17)</sup>, daß durch die Einwirkung der starken Säure die Methylengruppe als elementarer Kohlenstoff abgespalten wird, können wir bei der gewählten Arbeitsweise nicht bestätigen.

#### Lignin und Chlordioxyd.

12 g Lignin wurde mit 1000 ccm einer 2.25-proz. Chlordioxyd-Lösung 5 Tage im Dunkeln aufbewahrt. Danach wurde vom ungelösten, in Bisulfit löslichen Anteile (1 g) abfiltriert und im Schnelldialysator nach M. Gutbier und W. Schieber<sup>18)</sup> gegen destilliertes Wasser dialysiert, bis die Chlor-Ionen verschwunden waren. Dialysat und Rückstand wurden im Vakuum eingeengt. Beide Sirupe waren in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich und enthielten verschieden fest gebundenes Chlor. Insbesondere der nicht dialysierbare Teil wies Gerbstoff-Eigenschaften auf. Glucose, die in der gleichen Weise mit Chlordioxyd behandelt wird, behält ihre Unlöslichkeit im Aceton.

<sup>15)</sup> Fällung von Formaldehyd mit Phloroglucin; vergl. H. Meyer, I. c., S. 907, Anm. 6.

<sup>16)</sup> R. Fittig und W. H. Mielch, A. 152, 40 [1869]. — Bei der ähnlichen Darstellung der Veratrumsaure aus Methyl-eugenol (F. Tiemann, B. 9, 937 [1876]) ist mehr Permanganat, als Tiemann angibt, nämlich 5 Tl. auf 1 Tl. Methyl-eugenol anzuwenden. Das Filtrat ist nach der Fällung einzusaugen.

<sup>17)</sup> vergl. H. Meyer, Analyse und Konstitutions-Ermittlung, 4. Aufl., S. 906, Anm. 4 [1922]. — Mit unserer Feststellung steht im Einklang J. Gadamer, Arch. Pharmaz. 258, 148 [1920].

<sup>18)</sup> B. 55, 1518 [1922].