

Die Fällungen sind flockig und setzen sich verhältnismäßig leicht ab. Die Fällungen mit $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sind gefärbt, und zwar beim Niob intensiv braun und beim Tantal gelb. Beide Niederschläge werden durch Ammoniak oder schwache Lauge sofort entfärbt.

263. Walter Fuchs und Otto Horn: Zur Kenntnis des genuinen Lignins, III.: Einwirkung von Diazo-methan auf Fichtenholz¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-Forschung in Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 17. Mai 1929.)

Durch Einwirkung von Diazo-methan auf Fichtenholz hat E. Ungar in seiner unter R. Willstätters Leitung ausgeführten Dissertation (Zürich 1914) ein Präparat mit 10.89% Methoxyl gewonnen. Wie wir fanden, kommt man durch wiederholte Einwirkung ätherischer Diazo-methan-Lösung auf Fichtenholz zu einem Präparat mit 15.8% Methoxyl.

Dieses mit Diazo-methan praktisch erschöpfend methylierte Fichten-Sägemehl zeigt unveränderte Holzstruktur, ist nahezu farblos und gibt keine Lignin-Reaktionen. Sowohl der Cellulose- als auch der Lignin-Anteil des Holzes haben, wie schon Ungar fand, Methoxyl aufgenommen. Die Cellulose könnte in unserem Präparat bestenfalls als Monomethyl-cellulose mit 17.6% Methoxyl vorliegen; isoliert man sie aber mit Chlor oder Chlordioxyd, so findet man, zum Teil vielleicht durch Verlust von Methoxyl beim Aufschluß, nicht einmal halb soviel Methoxyl in dem Produkt. Wie besondere Versuche ergaben, sind übrigens Baumwolle und Filtrierpapier mit ätherischer Diazo-methan-Lösung noch schwerer methylierbar als die Cellulose im Holz, und Glucose nimmt bei gleicher Behandlung überhaupt kein Methoxyl an.

Durch Hydrolyse des Methyl-holzes mittels Salzsäure entsteht ein sehr helles Lignin, welches ebenso wie gewöhnliches Willstätter-Lignin²⁾ schwache, aber unverkennbare Doppelbrechung zeigt³⁾. Dieses Methyl-lignin enthält 19.7% Methoxyl, während das aus Fichtenholz nach der Vorschrift von Kalb und Lieser⁴⁾ bereitete Lignin 15.4% Methoxyl enthielt. Unter der Annahme, daß wenigstens eine freie OH-Gruppe durch Diazo-methan methyliert worden ist, folgt ein Mindest-Molekulargewicht des Lignins im Holz von rund 800.

Bei einem Versuch wurde die Methylierung des Holzes nach 48 Stdn. unterbrochen; das anfallende Lignin hatte fast 18% Methoxyl. Ferner lieferte die Methylierung von Willstätter-Lignin während 8 Tagen ein Präparat mit 20.8% Methoxyl. Aus diesen Befunden folgt, daß das Lignin eine mit Diazo-methan methylierbare OH-Gruppe enthält, wobei zwischen genuinem und isoliertem Lignin kein großer Unterschied besteht.

H. Urban⁵⁾ erhielt durch Methylierung von Fichtenholz mit Dimethylsulfat und Alkali ein Produkt mit 41% Methoxyl und hieraus ein Lignin mit 24.7% Methoxyl. Auch ließ sich isoliertes Fichten-Lignin

¹⁾ 10. Mitteilung zur Lignin-Chemie; vergl. B. **61**, 2197 [1928].

²⁾ W. Fuchs, Biochem. Ztschr. **192**, 165 [1928].

³⁾ Wir haben diese Erscheinung auch photographisch festgehalten.

⁴⁾ B. **61**, 1007 [1928]. Diese Vorschrift dürfte die derzeit beste Ausführungsform des Salzsäure-Aufschlusses nach Willstätter sein. ⁵⁾ Cellulose-Chemie **7**, 73 [1926].

mit Dimethylsulfat und Alkali bis zu 32.4% methylieren. Das hier mitgeteilte charakteristisch andere Verhalten von Lignin gegen Diazo-methan steht allem Anschein nach in Beziehung zu Ergebnissen von K. Freudenberg und H. Hess⁶⁾. Durch das Studium der Umsetzung von Lignin mit Toluol-sulfochlorid fanden sie nämlich, daß Lignin, bezogen auf ein Molekulargewicht von rund 800, etwa 5 OH-Gruppen enthält, von denen nur eine aromatisch ist, die anderen dagegen hydro-aromatisch oder aliphatisch.

Für die Beurteilung der Sauerstoff-Funktionen im Lignin ist ein Vergleich des methylierten Holzes mit dem acetylierten⁷⁾ von Wert. Im acetylierten Fichtenholz liegt ein Lignin mit rund 7 acetylierten OH-Gruppen vor. Die Behandlung mit Diazo-methan gestattet eine Differenzierung der freien OH-Gruppen des genuinen Lignins, indem hierbei sich nur eine solche Gruppe als umsetzungsfähig erweist. Es sei noch erwähnt, daß das methylierte Holz mit Brom nicht wie das acetylierte⁸⁾, sondern eher wie das ursprüngliche Holz reagiert; letzteres nimmt in trockenem Zustande aus einer Lösung des Halogens in Tetrachlorkohlenstoff kein Brom auf⁹⁾, methyliertes Holz nur eine geringe, fast völlig mit Natriumacetat-Lösung wieder abspaltbare Menge.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß Fichtenholz durch Behandlung mit Diazo-methan methyliert werden kann. Das schließlich vorliegende methylierte Holz mit rund 16% Methoxyl enthält ein Lignin mit 19.7% Methoxyl. Da das ursprüngliche Lignin, nach der Vorschrift des Salzsäure-Aufschlusses von Kalb und Lieser⁴⁾ isoliert, 15.4% Methoxyl hat, folgt, daß auf eine mit Diazo-methan methylierbare Hydroxylgruppe in einem Molekül von rund 800 geschlossen werden darf. Das methylierte Lignin zeigt Doppelbrechung. Ebenso wie das Lignin im Holz verhält sich auch isoliertes Willstätter-Lignin gegen Diazo-methan, indem es ein Methyl-derivat mit 20.8% Methoxyl liefert. Die zum Vergleich untersuchten Kohlehydrate reagieren dagegen wesentlich anders.

Beschreibung der Versuche.

1. Methylierung von Fichtenholz.

In mehreren Versuchen wurden je 10 g luft-trocknes, mit Benzol-Alkohol 1:1 extrahiertes Fichtenholz (Sägemehl) mit einer Lösung von je 2 g frisch bereitetem Diazo-methan in absol. Äther übergossen und gelegentlich umgeschüttelt. Die Reaktion ist anfangs recht stürmisch und wird später immer träger, so daß schließlich fast eine Woche verstreicht, ehe die gelbe Farbe der Diazo-methan-Lösung verschwunden ist. Die 8-malige Behandlung dauert etwa 6 Wochen. Bei den letzten 2 Behandlungen steigt der Methoxyl-Gehalt des inzwischen fast farblos gewordenen Sägemehls kaum noch an.

2. Eigenschaften und Analysen des methylierten Holzes.

Eiswasser löst aus dem Methyl-holz nur Spuren Substanz (etwa 3%) heraus. Absolut trocknes Methyl-holz nimmt aus einer etwas Jod enthaltenden

⁶⁾ A. 448, 121 [1926].

⁷⁾ W. Fuchs, B. 61, 948 [1928].

⁸⁾ W. Fuchs und O. Horn, B. 61, 2197 [1928]. — Fragen, die hier auftauchen, werden sich vielleicht durch eine beabsichtigte Acetylierung mit Keten lösen lassen.

⁹⁾ W. Fuchs, Brennstoff-Chemie 9, 348 [1928].

Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff nur geringe Mengen Brom auf und gibt diese bei Behandlung mit wäßriger Natriumacetat-Lösung zum allergrößten Teil wieder ab. Als 4 g Methyl-holz nach der Methode von Irvine und Hirst¹⁰⁾ aufgeschlossen wurden, gingen 2 g in Lösung, aus der mit Wasser nichts gefällt werden konnte. Die ungelöst gebliebenen 2 g enthielten 22 % Lignin.

Präparate verschiedener Darstellung wurden bei 56° und 14 mm über P_2O_5 getrocknet.

0.3099 g Sbst.: 0.3698 g AgJ. — 0.2015 g Sbst.: 0.2376 g AgJ. — 0.3101 g Sbst.: 0.3734 g AgJ (Zeisel). — 0.5725 g Sbst.: 0.1632 g Lignin. — 0.4902 g Sbst.: 0.1350 g Lignin (Fuchs). — 0.1372 g Lignin: 0.2026 g AgJ. — 0.2474 g Lignin: 0.3714 g AgJ (Zeisel).

Gef. 15.70, 15.60, 15.90 % OCH_3 , 28.51, 27.54 % Lignin, 19.51, 19.83 % OCH_3 im Lignin.

Das Methyl-holz enthielt etwa 0.5 % Stickstoff, vielleicht nur aus Zersetzungsprodukten des Diazo-methans herrührend.

3. Zerlegung des methylierten Holzes in seine Bestandteile.

Die Isolierung der Cellulose erfolgte mit Hilfe von Chlordioxyd; es wurden im Mittel 56 % Cellulose mit einem durchschnittlichen Methoxylgehalt von 7.8 % erhalten.

Zur Isolierung des Lignin-Anteils wurden nach der Vorschrift von Kalb und Lieser⁴⁾ 20 g luft-trocknes Methyl-holz mit 400 ccm Salzsäure von der Dichte 1.222 bei 0° übergossen, wobei die Temperatur auf 1–5° gehalten wurde. Unter öfterem Umschütteln ließen wir 2 Stdn. bei Raum-Temperatur stehen; das farblose Methyl-holz verfärbte sich allmählich über gelblich nach grünlich. Nach 2 Stdn. wurde mit 130 ccm Wasser verdünnt, 10 Stdn. stehen gelassen, dann nochmals mit 130 ccm Wasser versetzt und über Baumwollstoff abgesaugt. Das Produkt wurde mit 400 ccm Wasser ausgekocht, wobei die Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Soda neutral gehalten wurde. Schließliche Ausbeute 4.6 g.

4. Sonstige Methylierungsversuche.

Es seien hier noch diejenigen Methylierungsversuche aufgeführt, über die sich im allgemeinen Teil keine quantitativen Angaben finden. Bei 8-tägiger Behandlung mit ätherischer Diazo-methan-Lösung stieg der Methoxylgehalt

bei:	von	auf
Cellulose (Filtrierpapier von Schleicher & Schüll, Nr. 589)	0	5.39
Cellulose (entfettete Verbandwatte)	0	4.26
Methyl-cellulose (von Punkt 3)	7.8	10.69
Glucose	0	0

In allen Fällen war bei Aufarbeitung der Versuche noch überschüssiges Diazo-methan vorhanden.

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 1589 [1922].