

Auch auf die Diskussion dieses Ergebnisses und seiner recht weittragenden Konsequenzen glauben wir erst eingehen zu sollen, wenn das Zahlenmaterial, von dem ausgegangen wurde, durch weitere Beobachtungen größere Sicherheit erhalten hat.

Die Durchführung der dieser Mitteilung zugrunde liegenden eigenen experimentellen Arbeiten wurde uns vor allem durch das besondere Entgegenkommen der Österreichischen Unterrichts-Verwaltung, ferner durch eine Geldspende von seiten des Hrn. Dr. J. Stonborough, endlich in letzter Zeit durch die Bereitstellung von Chemikalien seitens der I.-G. Farbenindustrie ermöglicht. Ihnen allen sei hier nochmals unser herzlicher Dank ausgesprochen.

### 32. Anton von Wacek:

#### Über Methylierung von Buchenholz und Spaltung des Methylbuchenholzes. Untersuchung des Buchenholz-Lignins.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule in Wien.]  
(Eingegangen am 2. Dezember 1929.)

Vor einiger Zeit ist in diesen Berichten<sup>1)</sup> über die Methylierung des Buchenholzes und über die Spaltung des Methylbuchenholzes berichtet worden. Durch eine Hydrolyse des Methylbuchenholzes nach Friedrich<sup>2)</sup> war es in einen in Aceton löslichen und einen darin unlöslichen Anteil gespalten worden. Aus dem im Aceton unlöslichen Anteil (rund 61–63 % des Methylholzes) waren durch Extraktion mit kaltem Wasser, dann mit Chloroform Cellulose-äther isoliert worden. Die löslichen Äther bestanden nach ihrem Methoxylgehalt aus einem Gemisch von Trimethylcellulose (in überwiegender Menge) und Dimethylcellulose.

Um diese Äther einwandfrei zu charakterisieren, wurden die wasserlöslichen, da sie am reinsten zu erhalten waren, nach Irvine und Hirst<sup>3)</sup> mit methylalkoholischer Salzsäure unter Druck abgebaut. Dabei wurde 2.3.6-Trimethylglucose erhalten, die durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert werden konnte.

Vergleichsweise wurde nun eine Isolierung der Cellulose-äther aus dem Methylholz nach Cross und Bevan durchgeführt, um ein Bild über die Reinheit der durch Hydrolyse erhaltenen Cellulose-äther und den Methylierungsgrad der Gesamtcellulose zu erhalten. Nach 6–7-maliger Chlorierung verblieb auch hier ein Rückstand von 61.7–63.5%. Diese Übereinstimmung ist aber nur eine zufällige, denn einerseits sind bei den nach Cross und Bevan isolierten Cellulose-äthern noch Anteile, die in Aceton löslich sind (5%)<sup>4)</sup>, andererseits sind aus dem Rückstand, der nach der Friedrichschen Hydrolyse erhalten wird, nach Cross und Bevan noch erhebliche Anteile (13% = 8% des Methylholzes) herauszulösen. Der Cellulose-äther-

<sup>1)</sup> B. 61, 1604 [1928].

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 46, 31 ff., 597 ff.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 123, 529 [1923].

<sup>4)</sup> Auch aus den Aceton-Lösungen der Hydrolysen-Versuche fallen nach einiger Zeit geringe Mengen von Flocken aus, die einen Methoxyl-Gehalt von 42.54 % haben, also jedenfalls Cellulose-äther sind.

Rückstand, der nach Friedrich gewonnen wird, enthält also noch Methyl-lignin, das durch eine Hydrolyse nicht in Lösung zu bringen ist; die Aceton-Lösung des Methyl-lignins enthält hingegen wieder etwas Cellulose-äther gelöst.

Auch nach einer zweiten Hydrolyse besteht der Rückstand, obwohl neuerlich Methyl-lignin in Lösung geht und auch vom Rückstand neuerlich ein Teil wasser-löslich wird, noch keineswegs aus reinen Cellulose-äthern. Er ist gelb gefärbt und sieht wie das Ausgangsmaterial aus, während die nach Cross und Bevan isolierten Cellulose-äther, besonders nach Extraktion mit Aceton, eine rein weiße, lockere Masse darstellen. Da auch eine dritte Hydrolyse das Bild nicht ändert, wurde darauf verzichtet, auf diesem Wege die Äther rein zu isolieren, und zu diesem Zweck die Methode von Cross und Bevan angewendet.

Nach 6—7-maliger Chlorierung wird ein ganz schwach gelbliches Produkt erhalten, dessen Menge bei neuerlicher Behandlung mit Chlor nicht mehr abnimmt. Bei längerem Kochen mit Aceton gehen noch 5% (3% des Methyl-holzes) in Lösung, der Rückstand ist dann rein weiß. Er hat einen Methoxylgehalt von 37.5%. Der Methylierungsgrad der gesamten, aus dem erschöpfend methylierten Buchenholz isolierten Cellulose entspricht einem Gemisch von 63.3% Dimethyl-cellulose mit 36.7% Trimethyl-cellulose, d. h., daß rund 20% der Hydroxylgruppen der Cellulose unverändert geblieben sind.

Diese isolierten Äther zeigen folgende Eigenschaften:

	in % des Methyl-holzes	Meth- oxyl
Gesamtmenge .....	61—63 %	
( „ nach Extraktion mit Aceton) .....	58—60 %	37.5
Hiervon löslich:		
in Aceton .....	3.01 %	—
in Wasser .....	25.84 %	41.79
in Chloroform .....	2.99 %	38.16
unlöslich .....	29.26 %	34.88

Die Cellulose ist inhomogen methyliert, und die Löslichkeit nimmt mit fallendem Methoxylgehalt ab. Auffallend ist, daß hier im Gegensatz zu den durch Hydrolyse gewonnenen Äthern der wasser-unlösliche Anteil auch nahezu unlöslich in Chloroform ist. Es scheint durch die Hydrolyse eine viel weitergehende Veränderung der Micelle einzutreten, wodurch Löslichkeit bewirkt wird.

#### Untersuchung des Lignin-Anteils.

Das Methyl-buchenholz hat einen Methoxylgehalt von 39%, die daraus isolierte Cellulose einen solchen von rund 38%. Es müßte also der herausgelöste Lignin-Anteil auch bis ungefähr zu dieser Höhe methyliert sein. Nun war aber der Methoxylgehalt einer aus der Aceton-Lösung gefällten Probe zu 26.48% gefunden worden. Von den verschiedenen, zur Isolierung der Cellulose-äther vorgenommenen Hydrolysen wären die Aceton-Lösungen vereinigt und aus diesen das Methyl-lignin nach längerer Zeit gefällt worden. Dieses hatte einen Methoxylgehalt von 27.8%.

Dieser wesentlich niedrigere Methoxylgehalt wurde zuerst einer Abspaltung von Methoxyl während der Hydrolyse zugeschrieben. Nun zeigten aber Methyl-lignin-Proben, aus frisch bereiteter Aceton-Lösung gefällt, durchwegs einen Methoxylgehalt von 33–35%.

Dieser konnte freilich durch Beimengung von Cellulose-äthern bedingt sein, da ja, wie oben schon erwähnt, kleine Mengen Cellulose-äther in die Aceton-Lösung gehen, die nach einiger Zeit flockig ausfallen und einen Methoxylgehalt von 42.5% haben. Die ausgefallene Menge war zwar sehr klein (höchstens einige Zehntel Prozent des Methyl-holzes), es hätte aber eine größere Menge erst bei der Fällung des Lignin-Anteils mit Wasser mit-ausfallen können. In diesem Falle wären die so gewonnenen Präparate von Primär-Methyl-lignin für die Untersuchung des Lignin-Anteils nicht geeignet gewesen.

Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurden nach Cross und Bevan isolierte Cellulose-äther unter den gleichen Bedingungen wie das Methyl-buchenholz einer Hydrolyse unterworfen, um zu sehen, wie viel von den Äthern hierbei in Lösung geht und wie viel aus einer so bereiteten Aceton-Lösung mit Wasser ausgefällt wird. Es zeigte sich, daß von diesen isolierten Äthern hierbei beträchtliche Mengen gelöst werden (23–29%), daß aber aus der Lösung nur mehr ein Bruchteil dieser Menge mit Wasser ausfällt. Beim Eingießen in kaltes Wasser entsteht überhaupt nur eine Trübung und erst beim Anwärmen ein Niederschlag (6–11% der Äther, das sind 3.8 bis 6.5% des Methyl-holzes).

Es ist wohl anzunehmen, daß von den im Holzverbände befindlichen Äthern überhaupt weniger in Lösung geht, und daß bei Fällung des Methyl-lignins in kaltem Wasser dieses mit kaum nennenswerten Mengen Cellulose-äthern vermengt ist. Dies konnte auch dadurch wahrscheinlich gemacht werden, daß aus den Mutterlaugen kalt gefällten Primär-Methyl-lignins durch Erwärmen noch 2–3% (des Methyl-holzes) flockiger Niederschlag erhalten wurden, und daß warm gefälltes Primär-Methyl-lignin in der Regel einen etwas höheren Methoxylgehalt hat, so daß die Cellulose-äther bei kalter Fällung wohl in der Mutterlauge verblieben sind.

Kalt gefälltes Primär-Methyl-lignin ändert auch nach mehrmaligem Umfällen und bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel seinen Methoxylgehalt nicht. Fällt man aber erst nach langem Stehen (3 Monate) der nach der Hydrolyse erhaltenen Aceton-Lösung, so nimmt der Methoxylgehalt stark ab. Dadurch sind die zuerst beobachteten niedrigen Methoxylwerte erklärt. Worauf diese Abnahme zurückzuführen ist, kann nicht gesagt werden.

Durch 2-maliges Nachmethylieren wird das Primär-Methyl-lignin mit dem niedrigen Methoxylgehalt wieder auf einen Wert von 31.77% Methoxyl gebracht. Frisch gefälltes Methyl-lignin wird 6-mal nachmethyliert und nach der vierten Methylierung der Höchstwert von 35.28% Methoxyl gefunden. Da dieser Wert auch als Höchstwert bei Primär-Methyl-lignin, das aus frisch bereiteter Lösung frisch gefällt war, gefunden wurde, kann man wohl 35.2% als den Methoxylgehalt von erschöpfend methyliertem Primär-Buchenholz-Lignin ansehen.

Für die Untersuchung des Lignin-Anteils des Methyl-buchenholzes wurde also aus frisch bereiteter Aceton-Lösung kalt gefälltes Material verwendet. Dieses erhält man nach einer Hydrolyse in einer Ausbeute von

rund 20% des Methyl-holzes<sup>5)</sup>. Es wird so allerdings nur ein Teil des Lignins erfaßt; da aber der Rest auf so schonende Weise sich nicht isolieren läßt, wurde die Untersuchung vorläufig auf den leicht herauszulösenden Anteil beschränkt.

Da hier ein leichtlösliches Produkt vorlag, in dem die methylierbaren Gruppen geschützt waren, wurde zuerst versucht, ob sich durch katalytische Hydrierung die vermuteten Doppelbindungen des Lignins ab-sättigen lassen. Es wurde aber in keinem Falle, sowohl in Aceton wie in Eisessig, mit und ohne Druck, ein Erfolg erzielt. Dieser Befund bestätigt die Beobachtungen von B. Rassow und P. Zickmann<sup>6)</sup>, die von ergebnislosen Versuchen berichten, Lignin zu reduzieren, wie auch die Versuche von König<sup>7)</sup>, der bei lange andauernder katalytischer Hydrierung von Lignin nur eine ganz geringe Wasserstoff-Aufnahme feststellen konnte. R. O. Herzog und A. Hillmer<sup>8)</sup> berichten über eine Dimerisierung von Iso-eugenol unter Sauerstoff-Aufnahme; das dimere Produkt läßt sich mit Platinschwarz nicht mehr reduzieren.

Durch Methylierung der freien Gruppen wird in der Beziehung keine Änderung herbeigeführt. Bei katalytischen Hydrierungen unter energischen Bedingungen wird übrigens gleichzeitig der Methoxylgehalt stark herabgesetzt, so daß dabei sowohl wieder freie Gruppen auftreten können, als auch vielleicht der Katalysator durch abgespaltenen Methylalkohol vergiftet wird.

Eine Spaltung unter gleichzeitiger Hydrierung konnte jedenfalls nicht bewirkt werden.

Bei den hochpolymeren Körpern unterscheidet man Additions-Polymere, die durch Thermolyse zerlegbar sind, und Kondensations-Polymere, die nur durch Hydrolyse oder analoge Bewirkungen in ihre Bausteine aufteilbar sind<sup>9)</sup>. Nach den vielen Untersuchungen über polymere Naturprodukte der letzten Jahre gehören diese zur Gruppe der Kondensations-Polymeren. Bausteine solcher Körper sind in erster Linie durch normale chemische Valenzen verkettet, die sich erst dann durch Valenzkräfte zweiter Ordnung, die um so größer sind, je länger diese Ketten werden, weitervereinigen.

Bei thermischer Zersetzung solcher Körper kann man nicht eine gleichmäßige Aufteilung in Grundbausteine erwarten. Es tritt sowohl Zertrümmerung der Kette, wie des Bausteins in verschiedenen Richtungen ein, als auch Wiedervereinigung solcher Bruchstücke zu neuen Körpern. Dadurch wird das Bild der thermischen Zersetzung kompliziert und verschleiert. Immerhin lassen sich Rückschlüsse auf den Baustein ziehen, wenn sich die einzelnen Bruchstücke von einem einzigen Grundkörper, mag dieser selbst bei der Zersetzung auch nicht erhalten werden, ableiten lassen.

In folgendem Schema ist angegeben, wie sich die verschiedenen Phenole des Buchenholz-Teers, die ja bei der thermischen Zersetzung des Lignin-Anteiles des Buchenholzes entstehen, von einem gemeinsamen Grundkörper ableiten lassen.

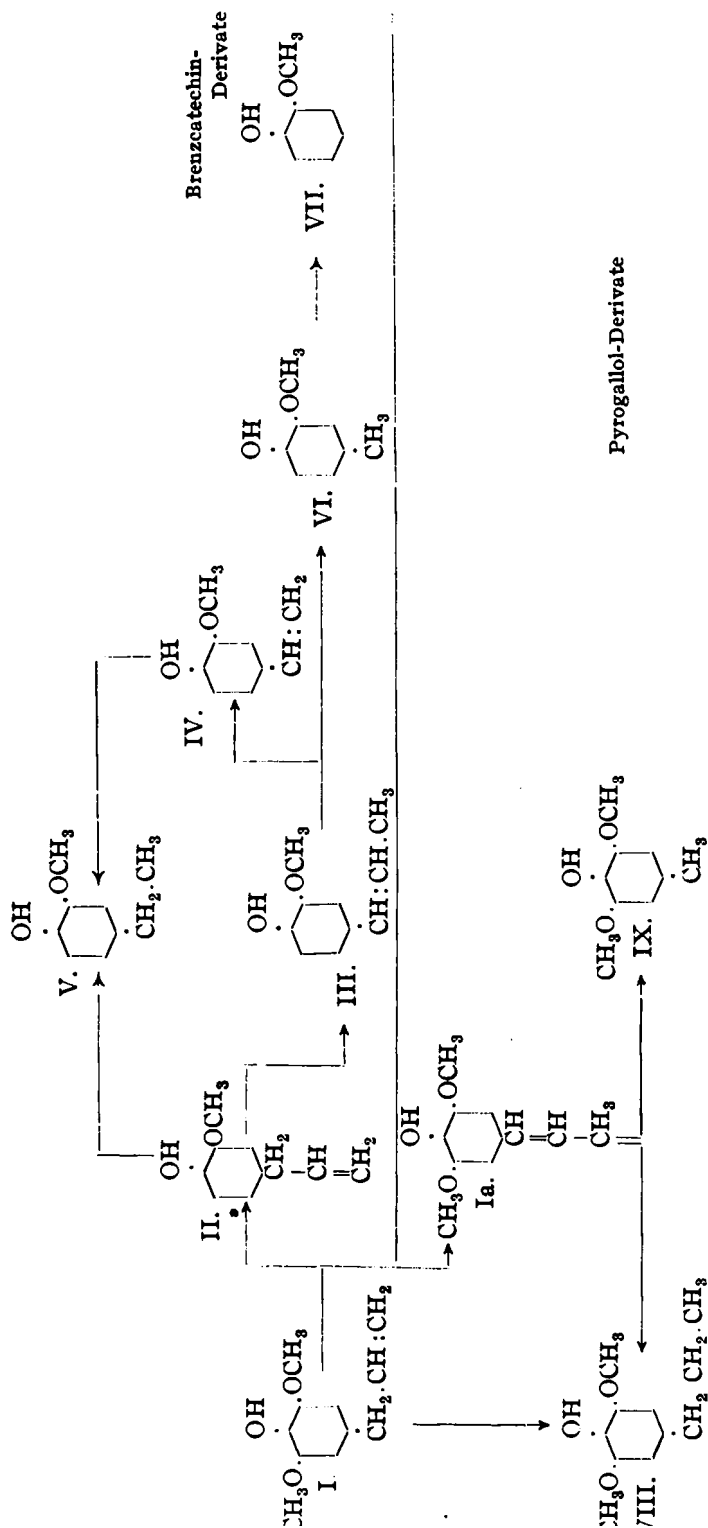
<sup>5)</sup> Der in der ersten Mitteilung genannte Wert von 30.26 % wurde nie mehr erreicht.

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 199 [1929].

<sup>7)</sup> Cellulose-Chemie **1921**, Nr. 8, 9.

<sup>8)</sup> B. **62**, 1600 [1929].

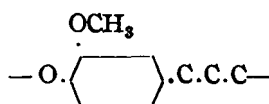
<sup>9)</sup> W. H. Carothers, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2548—2570.



Name der Verbindung	Im Buchenholz-Teer bzw. Lignin- Teer nachgewiesen von	Menge im Teer
II. Eugenol .....	A. Pictet u. M. Gaulis, <i>Helv. chim. Acta</i> <b>6</b> , 627; B. Rassow u. P. Zickmann, a. a. O.	sehr gering
IV. Vinyl-brenzcatechin-mono-methyläther .....	A. Fromm, A. <b>456</b> , 168.	„ „
V. Äthyl-guajacol .....	Béhal u. Cohay, <i>Bull. Soc. chim. Paris</i> [3] <b>61</b> , 698 [1894]	„ „
VI. u. VII. Kreosol u. Guajacol	In vielen Arbeiten untersucht	viel
VIII. u. IX. Dimethyläther des Propyl- und Methyl-pyrogallols	A. W. Hofmann, B. <b>11</b> , 1455 [1878], <b>12</b> , 1372 [1879]	viel, IX weniger als VIII

Eine ähnliche Aufstellung für die bei der trocknen Destillation von Willstätter-Lignin aus Nadelholz im Hochvakuum erhaltenen Produkte machen B. Rassow und P. Zickmann<sup>10)</sup>, nur nehmen sie kein Pyrogallol-Derivat, sondern Iso-eugenol (III) als einen Bestandteil des Lignin-Moleküls und Grundkörper der Holzteer-Phenole an. Die im Buchenholz-Teer vorkommenden Pyrogallol-Derivate wären aber vom Iso-eugenol ausgehend unerklärlich. Der hier angenommene Grundbaustein wäre in naher Beziehung zum Oxy-coniferylaldehyd, den P. Klason<sup>11)</sup> in einer seiner Formeln als Bestandteil des Lignin-Komplexes auffaßt.

Die im Schema angenommene Abspaltung einer Methoxylgruppe vom Kern unter den Bedingungen der thermischen Zersetzung wurde übrigens am Guajacol beobachtet. Als dieses durch ein auf ca. 550° erhitztes Eisenrohr geschickt wurde, konnten im Destillat erhebliche Mengen Phenol nachgewiesen werden<sup>12)</sup>. Aus den verschiedenen Bruchstücken des Schemas lassen sich durch solche Abspaltungen von Methoxylgruppen die Kresole und einfachen Phenole ableiten.



K. Freudenberg nimmt in seiner XI. Mitteilung<sup>13)</sup> über Lignin und Cellulose eine kettenförmige Kondensation des nebenstehend formulierten Bausteines an. Es ist nun bisher nicht gelungen, diesen Baustein durch chemischen Ab-

bau des Lignins zu erhalten.

Die Verbindungen II und VIII des Schemas enthalten wohl diese Atomgruppierung, doch wurden sie nur bei thermischer Zersetzung erhalten. Auch dem Sulfitlaugen-Lacton von B. Holmberg<sup>14)</sup> liegt dieser Baustein zugrunde, doch wird dieses nur in sehr geringer Menge gewonnen, und seine Entstehung beim Sulfit-Aufschluß des Holzes ist schwer zu verfolgen.

Saure oder alkalische Hydrolysen von Lignin oder Lignin-Derivaten führten immer zu vollkommener Verharzung oder Zertrümmerung des Grundbausteines. Durch Kalischmelze, der einzigen Reaktion, die bis jetzt zu

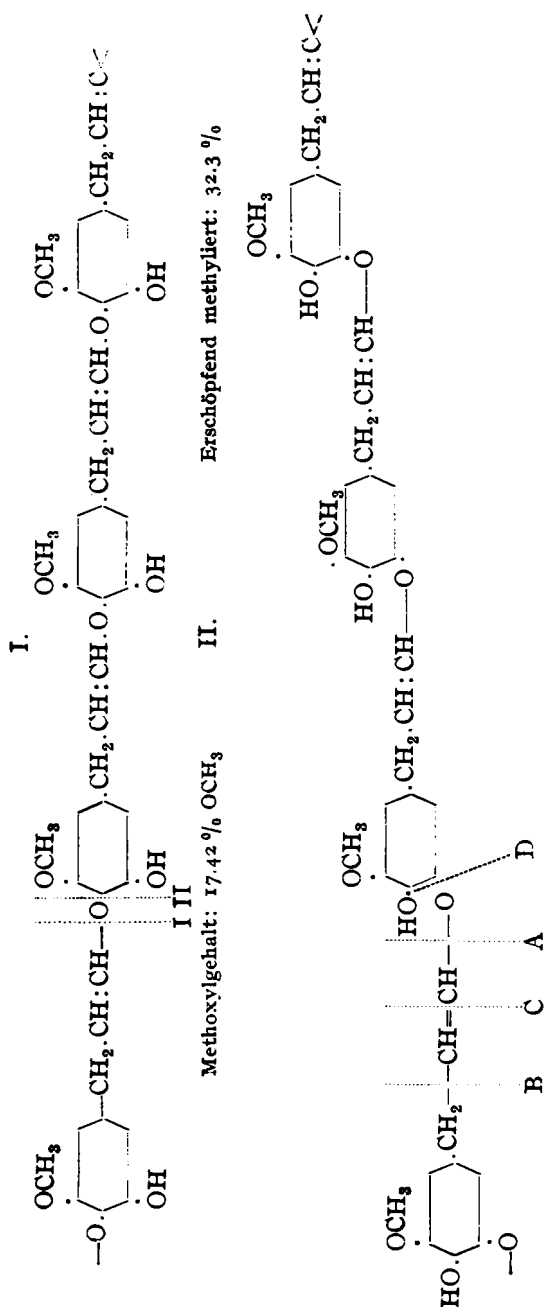
<sup>10)</sup> a. a. O.

<sup>11)</sup> C. **1908**, II 1302, 1303.

<sup>12)</sup> Solche Versuche wurden in den Jahren 1925/26 für industrielle Zwecke im Institut Prof. Dr. H. Suida ausgeführt.

<sup>13)</sup> K. Freudenberg, H. Zocher, W. Dürr, B. **62**, 1814 [1929].

<sup>14)</sup> B. **54**, 2389 [1921]; B. Holmberg u. M. Sjöberg, B. **54**, 2406 [1921].



größeren Mengen eines wohldefinierten Produktes geführt hat, wird die Seitenkette oxydiert, die Methoxylgruppe verseift und Protocatechusäure erhalten.

Ist der Grundbaustein einer solchen Kette ein Pyrogallol-Derivat, dann kämen bei Annahme einer Verkettung durch Äther-Bindung und einer Doppelbindung in der Seitenkette folgende zwei Möglichkeiten für ein Strukturbild in Betracht:

Bei Formulierung I ist die Entstehung von 3,5-Dimethyläthern von Pyrogallol-Derivaten bei pyrogener Zersetzung schwer verständlich. Bei Formulierung II sind bei abwechselnder Spaltung bei A, B und C (bei B nach einer eventuellen Umlagerung der Doppelbindung) 3,5-Dimethyläther von Homologen des Pyrogallols und Homologe des Guajacols zu erwarten. Die Pyrogallol-Derivate würden, wie oben im Schema angedeutet, bei weiterer thermischer Zersetzung ebenfalls zum Teil in Homologe des Guajacols usw. übergehen können.

Bei erschöpfend methyliertem Material müßten bei Formulierung I die Methoxylgruppen in *m*-Stellung, bei Formulierung II in *o*-Stellung zu-

einander sein. Um hierin einen Einblick gewinnen zu können, mußte eine Sprengung der Lignin-Ätherbrücke ohne Zerstörung der Methoxylgruppen versucht werden. Durch die bereits im Holz eingeführten Methylgruppen waren ja außerdem die im genuinen Lignin vorhandenen Phenolgruppen markiert.

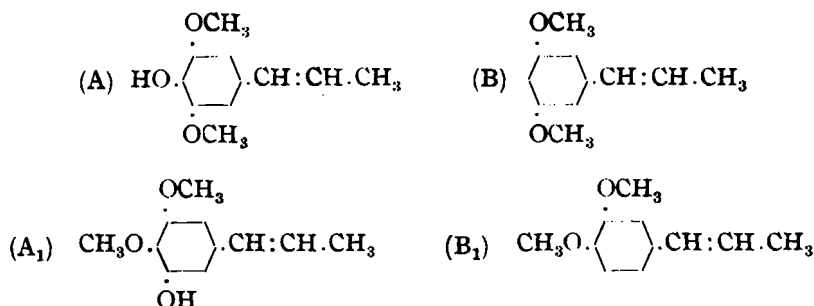
Solche selektive Äther-Sprengungen sind bei alkalischen Äther-Verseifungen bekannt<sup>15)</sup>. Bei Einwirkung von Natriumalkoholat wurde Äther-Verseifung<sup>16)</sup> oder auch direkte Eliminierung<sup>17)</sup> von Methoxylgruppen beobachtet.

Sind alle Phenol-Hydroxyle mit dem gleichen Radikal veräthert, so wird bei Pyrogallol-Derivaten in der Regel die zu einer Seitenkette *p*-ständige Äthergruppe verseift oder eliminiert. Bei den Äthergruppen einer Kette mit der oben angenommenen Formulierung war wohl anzunehmen, daß zwischen der Haftfestigkeit der Methoxylgruppen und derjenigen der Ketten-Sauerstoffbrücke ein Unterschied bestehen würde.

Aus diesem Grunde wurde versucht, das Primär-Methyl-lignin mit Natriumalkoholat abzubauen. Bei 5-stdg. Erhitzen unter Druck mit Natriumalkoholat wird nun tatsächlich schon bei einer Temperatur von 150–160° das Primär-Methyl-lignin zu ungefähr 60–70% in ein in Äther lösliches Öl übergeführt, das zu einem Teil (15–20% des Primär-Methyl-lignins) im Vakuum destillierbar ist. Anfangs geht ein nahezu farbloses Öl von sehr angenehmem Geruch über, die höheren Fraktionen sind hellgelb. Das Öl läßt sich in einen in Alkali löslichen und einen darin unlöslichen Anteil trennen. Der neutrale Anteil ist ganz hell und verbleibt auch so, wenn er vollkommen von dem in Alkali löslichen Anteil gereinigt ist. Bei zwei Aufarbeitungs-Chargen wurde bei diesem Anteil Krystallisation beobachtet. Kaliumpermanganat wird rasch entfärbt, so daß eine Doppelbindung wahrscheinlich ist.

Bei allen bisher durchgeführten Abbaupversuchen verschiedener Methyl-lignine zu einfachen Körpern waren die Methoxylgruppen wieder abgespalten worden<sup>18)</sup>, so daß sich über ihre Stellung im Lignin nichts mehr aussagen ließ. Bei diesem Abbau bleiben sie erhalten, denn das neutrale Öl hat einen Methoxylgehalt von 35.16%, das in Alkali lösliche von 31.41%.

Aus einer Kette mit der Formulierung I wäre bei Verseifung der *p*-ständigen Äthergruppe (Spaltung bei I) das Bruchstück A, bei Eliminierung der *p*-ständigen Äthergruppe (Spaltung bei II) und Reduktion der vielleicht entstehenden alkohol. Gruppe in der Seitenkette das Bruch-



<sup>15)</sup> z. B. Verseifung der *p*-ständigen Methoxylgruppe in der Trimethyl-gallussäure, Dtsch. Reichs-Pat. 162658.

<sup>16)</sup> E. Späth u. G. Papaioanou, Monatsh. Chem. 52, 129.

<sup>17)</sup> F. W. Semmler, B. 41, 2356 [1908].

<sup>18)</sup> vergl. H. Urban, Cellulose-Chem. 7, 75.



stück B zu erwarten. (Die Doppelbindung würde bei der Behandlung mit Natriumalkoholat voraussichtlich umgelagert werden.) Aus einer Kette mit der Formulierung II wären analog (Spaltung bei A und D) die Bruchstücke A<sub>1</sub> und B<sub>1</sub> zu erwarten.

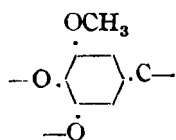
Die Bruchstücke A und A<sub>1</sub> wären Pyrogallol-Derivate, wegen der freien OH-Gruppe in Alkali löslich und verlangten einen Methoxylgehalt von 31.97%. (gef. für das rohe, in Alkali lösliche Öl 31.41%; das entmethylierte Öl gibt mit Eisenchlorid intensive Pyrogallol-Reaktion.)

Bruchstück B wäre ein Resorcin-Derivat, B<sub>1</sub> ein Brenzcatechin-Derivat, und beide hätten einen Methoxylgehalt von 34.84% (gef. für das rohe neutrale Öl 35.16% OCH<sub>3</sub>).

Wenn auch bei dem neutralen Anteil Krystallisation beobachtet wurde, so war doch eine Reinigung der geringen Krystallmengen, die sich aus dem zähen Öl ausscheiden, durch Umkrystallisieren sicherlich mit großen Verlusten verbunden. Es wurde daher vorerst auf eine Fraktionierung und auf eine Aufklärung der Seitenkette verzichtet und das rohe, in Alkali unlösliche Öl mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zur Säure oxydiert, um die Stellung der Methoxylgruppen feststellen zu können. Die zu erwartenden Säuren, entweder aus B 3,5-Dimethoxy-benzoesäure oder aus B<sub>1</sub> Veratrumsäure, sind beide sublimierbar und gut krystallisierend, so daß so eine leichtere Reinigung und Identifizierung zu erhoffen war. Diese Annahme wurde durch den Versuch bestätigt. Nach Oxydation wurde eine Säure erhalten, die sublimiert wurde. Das Sublimat wurde umkrystallisiert und konnte durch Misch-Schmelzpunkt als 3,5-Dimethoxy-benzoesäure identifiziert werden. Die Methoxylgruppen stehen also in *m*-Stellung zueinander, wodurch Formulierung I an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Die durch einen verhältnismäßig schonenden chemischen Abbau, der eine Entstehung aromatischer Körper während der Isolierung wohl ausschließt, erhaltenen Bruchstücke erweisen, daß im Buchenholz-Lignin zweifellos aromatische Komplexe vorhanden sind. Wenn auch die Konstitution des in Alkali löslichen Öles noch nicht festgestellt ist, so ist doch die Aufindung eines in Stellung 3,5 zur Seitenkette hydroxylierten Benzol-Derivats bei dem geschilderten Abbau eine starke Stütze für die Annahme der Pyrogallol-Natur des einen Grundbausteines, da bisher nur in Stellung 3,4 substituierte Derivate erhalten wurden. Die Aufklärung des in Alkali löslichen Öles, das experimentell schwerer zugänglich ist und an dem noch gearbeitet wird, wird hier sicher volle Entscheidung bringen.

Durch Abbau von Primär-Äthyl-lignin wird des weiteren zu beweisen versucht werden, daß die zweite, im Baustein vorhandene Äthergruppe tatsächlich eine neu eingeführte ist, die nicht durch Absprengung eines Seitenketten-Restes entstanden ist. Die Ergebnisse sollen auch an isoliertem Lignin und an Fichtenholz-Lignin überprüft werden.



Als sehr wahrscheinlich kann vorläufig gelten, daß zumindest in einem Teil des Buchenholz-Lignins der nebenstehend formulierte aromatische Rest vorhanden ist, wobei eine der phenolischen Gruppen auch im Holze nicht substituiert ist. Die Aufklärung der Seitenkette und der Bindungsstelle der Kette soll durch die oben ange-

deuteten Versuche erfolgen.

### Beschreibung der Versuche.

Abbau der aus dem Methyl-buchenholz durch Hydrolyse nach Friedrich gewonnenen wasser-löslichen Cellulose-äther nach Irvine und Hirst<sup>3)</sup>.

Ein Gemisch wasser-löslicher Cellulose-äther verschiedener Aufarbeitungs-Chargen (Methoxylgehalt 40.3%) wurde nach Irvine und Hirst mit methylalkoholischer Salzsäure unter Druck behandelt und die Lösung nach Irvine und Hirst bzw. Hess und Weltzien<sup>19)</sup> aufgearbeitet. Der kristallisierte Rückstand hatte nach dem Umlösen aus Äther den Schmp. 114–115°. Misch-Schmp. mit 2,3,6-Trimethyl-glucose 114–115°<sup>20)</sup>.

Isolierung der Cellulose-äther aus dem Methyl-buchenholz nach Cross und Bevan.

Durch das in einem Glassinter-Tiegel befindliche feuchte Methyl-holz wurde ein langsamer Chlorstrom gesaugt. Dann wird am besten das Holz in ein Becherglas gespült, mit der Natriumsulfit-Lösung am Wasserbade erwärmt, durch denselben Tiegel filtriert und der Vorgang wiederholt.

Einwage (wasser-frei)	Anzahl der Chlorierungen	Rückstand (Cellulose-äther)	Das sind % des Methyl-holzes
I. 2.1437 g	5	1.4183 g	66.16
II. 2.3063 g	6	1.4632 g	63.44
III. 2.6785 g	7	1.7017 g	63.53
IV. 10.2191 g	6	6.3082 g	61.73

Nach 6 Chlorierungen erreicht man ein nahezu weißes Produkt, dessen Menge bei weiterer Chlorierung nicht mehr abnimmt. Probe II wurde kurze Zeit mit warmem Aceton extrahiert, worauf die Menge des Rückstandes auf 61.52% des Methyl-holzes zurückging. Probe IV wurde 9 Stdn. am Rückflußkühler mit Aceton gekocht, worauf der Rückstand 58.72% des Methyl-holzes betrug. Vom Rückstand sind also 5.11 % (3 % des Methyl-holzes) in Aceton löslich. Nach der Extraktion sind die Cellulose-äther rein weiß, das Aceton hat eine gelbliche Farbe. Auf Zusatz von Wasser tritt in der Aceton-Lösung eine schwache Trübung auf, nach Wegkochen des Acetons bildete sich ein geringer flockiger Niederschlag, der nicht weiter untersucht wurde.

### Untersuchung der isolierten Cellulose-äther.

Zur Bestimmung der Wasser-Löslichkeit der Cellulose-äther wurden 4.8008 g 3-mal mit eiskaltem Wasser extrahiert. Es verbleibt ein Rückstand von 2.6885 g. In Wasser waren also (einschließlich Verlusten) in Lösung gegangen: 44% der Cellulose-äther = 25.84% des Methyl-holzes.

Die aus der Lösung durch Erhitzen ausgeflockten Äther haben einen Methoxylgehalt von 41.79 %.

0.1186 g Sbst.: 0.3751 g AgJ (nach Zeisel). Gef. 41.79 % OCH<sub>3</sub>.

Der wasser-lösliche Anteil entspricht also den wasser-löslichen Äthern, die bei der Friedrichschen Hydrolyse gewonnen wurden.

<sup>19)</sup> A. 442, 49.

<sup>20)</sup> Hrn. Prof. Dr. K. Freudenberg und Hrn. Dr.-Ing. E. Braun danke ich auch an dieser Stelle bestens für die freundliche Übersendung eines Vergleichs-Präparates.

Zur Bestimmung der Löslichkeit der wasser-unlöslichen Äther in Chloroform wurden 2.6885 g des Rückstandes mit Chloroform extrahiert. Die Lösung läßt sich zum Unterschied der aus Hydrolysen-Rückständen gewonnenen Lösungen über gehärteten Filtern gut filtrieren. Es gingen 0.2440 g in Lösung (2.99% des Methyl-holzes). In Chloroform unlöslich verblieben 2.3916 g (29.26% des Methyl-holzes). Verlust bei der Aufarbeitung mit Chloroform 0.0529 g (0.65%).

Der Methoxylgehalt der in Chloroform löslichen Äther beträgt 38.16%. 0.1179 g Subst.: 0.3405 g AgJ (nach Zeisel). Gef. 38.16%  $\text{OCH}_3$ .

Der Methoxylgehalt des chloroform-unlöslichen Anteils beträgt 34.88%. 0.1925 g Subst.: 0.5082 g AgJ (nach Zeisel). Gef. 34.88%.

Bei der Methoxyl-Bestimmung des gesamten, nach Cross und Bevan erhaltenen Cellulose-äther-Rückstandes ergaben sich zuerst Schwierigkeiten. Die Jodsilber-Fällung war unrein, und die Werte waren schwankend (39.17%, 38.04%, 37.05%). Es wurde daher die Bestimmung an dem mit Aceton extrahierten, rein weißen Material vorgenommen. Hier wurden 37.5%  $\text{OCH}_3$  gefunden.

0.1198 g, 0.1323 g Subst.: 0.3391 g, 0.3766 g AgJ (nach Zeisel). Gef. 37.40%, 37.61%  $\text{OCH}_3$ .

Untersuchung des nach der Friedrichschen Hydrolyse verbleibenden Rückstandes auf Gehalt an Cellulose-äthern nach Cross und Bevan.

3.4104 g eines nach 1-maliger Hydrolyse erhaltenen Rückstandes wurden 3-mal chloriert, worauf 2.9526 g eines nahezu weißen Produktes erhalten wurden. In Lösung waren daher 0.4578 g gegangen, das sind 13.42%. Bei einem zweiten Versuch gingen von 3.3206 g 0.4151 g in Lösung (12.50%). Im Mittel waren also aus dem Rückstand 13% (8% des Methyl-holzes) nach Cross und Bevan zu extrahieren, so daß der Rückstand zu 87% aus Cellulose-äthern bestand.

Untersuchung, wieviel Cellulose-äther unter den Bedingungen der Friedrichschen Hydrolyse in Aceton in Lösung gehen.

I. 2.0770 g und II. 2.0174 g nach Cross und Bevan isolierter Cellulose-äther werden mit je 2 ccm verd. Salzsäure 48 Stdn. stehen gelassen und dann 9 Stdn. mit Aceton gekocht. Es gehen in Lösung: Von I 0.4730 g = 22.85%, von II 0.5890 g = 29.20%.

Werden die Lösungen mit Wasser versetzt, so trüben sie sich. Erst beim Erwärmen fällt ein flockiger Niederschlag aus: Aus I 0.1356 g = 6.55% der Äther, 3.87% des Methyl-holzes, aus II 0.2176 g = 10.79% der Äther, 6.52% des Methyl-holzes.

Quantitative Bestimmung des mit Wasser aus der Aceton-Lösung der Friedrichschen Hydrolyse ausfällbaren Primär-Methyl-lignin-Anteils. Unterschied zwischen kalter und warmer Fällung.

	% des Methyl-holzes			
	I	II	III	IV
Aus der Aceton-Lösung kalt gefällt.....	18.42	21.81	—	—
Durch Erwärmen der Mutterlauge noch gefällt .....	2.79	2.46	—	—
	21.21	24.27	—	—
Aus der Aceton-Lösung gleich warm gefällt .....	—	—	21.03	23.15

Belegzahlen:	I	II	III	IV
Einwagen (Methyl-holz) .....	5.2545 g	2.9506 g	4.0322 g	3.3324 g
Kalt gefällt .....	0.9678 g	0.6435 g	—	—
Aus der Mutterlauge .....	0.1466 g	0.0726 g	—	—
Warm gefällt .....	—	—	0.8478 g	0.7716 g

Die Werte sind schwankend, doch zeigt sich, daß erst durch Erwärmung ein Anteil ausfällt (vermutlich der größte Teil der Cellulose-äther).

### Untersuchung des Methoxylgehaltes verschieden behandelter Primär-Methyl-lignine.

	% Methoxyl						
1 Kalt gefälltes Primär-Methyl-lignin I .....	33.69						
2 Kalt gefälltes Primär-Methyl-lignin II .....	33.61						
3 1 und 2 vereinigt, 1-mal aus Aceton umgefällt .....	33.82						
4 1 und 2 vereinigt, 2-mal aus Aceton umgefällt .....	33.68						
5 Material von 4, mit Natronlauge behandelt .....	34.08						
6 Nach der Fällung durch Erwärmen ausgeflocktes Primär-Methyl-lignin I...	36.55						
7 Nach der Fällung durch Erwärmen ausgeflocktes Primär-Methyl-lignin II..	34.31						
8 Material 6, 1-mal aus Aceton umgefällt .....	36.09						
9 Kalt gefällt, sofort filtriert .....	35.24						
10 Kalt gefällt, nach 12-stdg. Absitzen filtriert .....	35.27						
11 Kalt gefällt, aus Essigsäure umgefällt .....	35.26						
12 Nach mehrtägigem Stehen, starkem Abkühlen und Abfiltrieren einiger Flocken.....	35.11						
13 Warm gefällt .....	35.15						
14 Nach 3 Monate langem Stehen gefällt .....	30.07						
15 Aus gesammelten, lange gestandenen Lösungen gefällt.....	27.80						
16 Material 15, 1-mal nachmethyliert .....	28.34						
17 Material 15, frisch umgefällt, 1-mal nachmethyliert .....	30.37						
18 Material 15, frisch umgefällt, 2-mal nachmethyliert .....	31.77						
19 Aus frischer Lösung frisch gefälltes Prim.-Methyl-lignin, 4-mal nach- methyliert .....	35.22						
20 Material 19, noch 2 mal nachmethyliert.....	35.28						
Belegzahlen:	1	2	3	4	5	6	7
Einwage .....	0.1172	0.928	0.1221	0.1908	0.1006	0.1264	0.2560
AgJ (nach Zeisel) ...	0.2989	0.2361	0.3126	0.4864	0.2595	0.3497	0.6649
	8	9	10	11	12	13	14
Einwage .....	0.1130	0.1771	0.1066	0.1500	0.1116	0.1155	0.1525
AgJ (nach Zeisel) ...	0.3087	0.4724	0.2846	0.4004	0.2966	0.3073	0.3471
	15	16	17	18	19	20	
Einwage ....	0.1743	0.1847	0.1342	0.1818	0.1353	0.0905	0.1299
AgJ (nach Zeisel) ..	0.3668	0.3962	0.3085	0.4372	0.3623	0.2402	0.3462

Für die Versuche 9—14 wurde eine Aceton-Lösung derselben Aufarbeitungs-Charge in 6 Anteile geteilt und jeder Anteil, wie in der Tabelle angegeben, verschieden behandelt. Das Ausgangsmaterial war also bei diesen 6 Versuchen dasselbe, so daß die unvermeidlichen Schwankungen des Methoxylgehaltes von Primär-Methyl-lignin verschiedener Aufarbeitungs-Chargen ausgeschaltet waren. Bei den übrigen Versuchen ergibt sich aus den Angaben der Tabelle selbst die Behandlungsweise.

### Katalytische Hydrierversuche.

Als Katalysator wurde auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium (2 g Pd auf 40 g Bariumsulfat) verwendet. Zuerst wurde in der Schüttel-Ente in Aceton und in Eisessig zu reduzieren versucht. Es konnte keine Wasserstoff-Aufnahme festgestellt werden. Die vom Katalysator abfiltrierte

essigsäure Lösung wurde dann mehrere Stunden mit Zinkstaub und verkupferten Zinkstaub gekocht. Die Lösung wird dabei zwar heller, dunkelt aber beim Unterbrechen des Kochens sofort wieder nach.

Dann wurde eine katalytische Hydrierung unter Druck versucht. 2 g des Primär-Methyl-lignins wurden mit 4 g des 5-proz. Katalysators im Rühr-Autoklaven einmal  $1\frac{1}{2}$  Stdn. bei 25 Atm. und  $60^{\circ}$  behandelt, ein zweitesmal 2 Stdn. bei 28 Atm. und  $150^{\circ}$ . Als Lösungsmittel wurde ganz reines Cyclohexanol (je 160 ccm) verwendet. Das Cyclohexanol wurde mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefällt. Die Fällung ist viel dunkler als das Ausgangsmaterial. Der Methoxylgehalt des zweimal hydrierten Materials war 17.59%.

0.1836 g Sbst.: 0.2443 g AgJ (nach Zeisel). Gef. 17.59 %  $\text{OCH}_3$ .

Bei einem weiteren Versuch wurde 2-mal in Eisessig bei  $140-150^{\circ}$  und 25–30 Atm. hydriert (je 2 g Primär-Methyl-lignin + 4 g Katalysator + 175 ccm Eisessig). Das Ergebnis war auch hier eine starke Herabsetzung des Methoxylgehaltes, so daß weitere Versuche in dieser Richtung aufgegeben wurden.

0.1243 g Sbst.: 0.1161 g AgJ (nach Zeisel). Gef. 12.34 %  $\text{OCH}_3$ .

### Spaltungsversuche mit Natriumalkoholat unter Druck.

Vorversuch: 0.5 g Primär-Methyl-lignin wurden bei 0.3 mm zu destillieren versucht. Es gehen bei  $170^{\circ}$  Spuren eines gelben Öles über, das in Alkohol gelb löslich ist. Die übrige Menge geht, ohne zu schmelzen, in eine teerig-kohlige Masse über. Das Primär-Methyl-lignin ist also ohne thermische Zersetzung auch nicht teilweise destillierbar.

Versuch I. 2 g Primär-Methyl-lignin werden in einen Kolben mit Rückflußrohr in 65 ccm Alkohol gegeben (es quillt darin und geht in eine harzig-ölige Masse über, löst sich aber nur sehr schlecht). Dann werden 3.3 g Natrium in kleinen Stücken hinzugefügt. Durch die Erwärmung und den Zusatz des Natriums geht das Lignin in Lösung. Wird die Reaktion zu stürmisch, wird schwach gekühlt, schließlich das Auflösen am Wasserbade vollendet.

Die Lösung wurde in einem versilberten Autoklaven 5 Stdn. auf 100 bis  $110^{\circ}$  (Ölbad-Temperatur) erwärmt. Der Inhalt des Autoklaven wird dann gerade sauer gemacht und im Vakuum der Alkohol abdestilliert. Die wäßrige Lösung und das im Kolben an den Wandungen verbleibende Öl werden 3-mal mit Äther extrahiert, die Äther-Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und das verbleibende Öl bei 0.3 mm destilliert. Das im Kolben verbliebene, in Äther unlösliche Öl wird mit Alkohol herausgelöst, von etwas Kochsalz abfiltriert, der Alkohol verdampft und das Öl gewogen. Rückstand bei Versuch I 1.5 g. Es war also  $\frac{1}{4}$  des Primär-Methyl-lignins in ein in Äther lösliches Öl übergegangen.

In gleicher Weise wurde jetzt ein Versuch II bei  $150-160^{\circ}$  und ein Versuch III bei  $200^{\circ}$  ausgeführt. Es zeigt sich, daß sowohl bei  $150^{\circ}$  wie bei  $200^{\circ}$  vom Primär-Methyl-lignin ca. 60–70% in Äther löslich werden. Von je 4 g Primär-Methyl-lignin wurden bei 3 Versuchen 1.2 g, 1.25 g, 1.25 g Rückstand erhalten, das sind 30.5%. Von 11.2 g und 20.3 g Primär-Methyl-lignin wurden 4.35 g und 7.5 g Rückstand erhalten, das sind 38.84 und 36.94%.

Von dem in Äther löslichen Öl gehen bei 0.3 mm von 120—200° ungefähr 25—30% über, das wären 15.4—19.3% des Primär-Methyl-lignins.

7.2 g Öl überdestilliert	2.32 g (32.22 %).
18.75 g Öl	4.80 g (25.60 %).

Bei den geringen Mengen des äußerst dickflüssigen Öls ist eine quantitative Erfassung bei der Destillation schwierig. Man wird nicht fehl gehen, wenn man die Menge des destillierbaren Öls nach 1-maliger Behandlung mit Natriumalkoholat unter Druck mit 20% des Primär-Methyl-lignins annimmt.

Das Öl ist natürlich, wie schon die weiten Siedegrenzen zeigen, keineswegs einheitlich. Es läßt sich durch Auflösen in ca.  $n/1$ -KOH und Ausschütteln mit Äther ein in Alkali unlöslicher Anteil abtrennen. Die Äther-Lösung wird nochmals mit verd. Lauge und dann mit Wasser gewaschen; man erhält so nach Abtreiben des Äthers ungefähr den 4. Teil des gesamten Öls als helles, neutrales Produkt, das bei zwei Aufarbeitungs-Chargen zum Teil krystallisierte. Es entfärbt rasch Kaliumpermanganat-Lösung. Der neutrale Anteil der niedrigen Fraktionen (120—135°, 0.3 mm) hat einen intensiven, angenehmen Geruch.

Die mit Äther ausgeschüttelte alkalische Lösung wird angesäuert und hierauf der saure Anteil des Öls ausgeäthert. Es ist ein rotes Öl von holz-teer-artigem Geruch.

Wenn auch weder der neutrale, noch der saure Anteil einheitlich sein konnten, so wurde doch von beiden eine Methoxylbestimmung gemacht, um zu sehen, ob der hohe Methoxylgehalt des Primär-Methyl-lignins bei diesem Abbau erhalten bleibt.

Neutrales Öl: 0.1612 g Subst.: 0.4290 g AgJ (nach Zeisel). Gef. 35.16% OCH<sub>3</sub>.

Saures Öl: 0.1471 g Subst.: 0.3497 g AgJ (nach Zeisel). Gef. 31.41% OCH<sub>3</sub>.

Diese summarischen Methoxylwerte deuteten auf die Richtigkeit der im theoretischen Teil auseinandergesetzten Spaltungs-Annahme.

### Oxydation des neutralen Öls zur Säure.

Das neutrale Öl wurde in wenig Wasser suspendiert. Mit 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung am Wasserbade ist die Oxydation in ungefähr 1 Stde. beendet. Man filtriert vom Braunstein ab, engt die Mutterlauge ein und säuert an. Es fällt ein flockiger, heller Niederschlag aus. Dieser wurde getrocknet und dann sublimiert. Das Sublimat wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Säure war 179.3° (korr.).

Die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte von Veratrumsäure sind 179.5° bis 181°<sup>21)</sup>, von 3.5-Dimethoxy-benzoesäure 175—186°<sup>22)</sup>. Beide Säuren wurden synthetisch hergestellt: Veratrumsäure durch Methylieren von Eugenol und Oxydation des Methyläthers mit Kaliumpermanganat. Das erhaltene Produkt wurde umkrystallisiert, dann sublimiert und nochmals umkrystallisiert: Schmp. 184°, korr.

Die 3.5-Dimethoxy-benzoesäure wurde durch Methylieren von Orcin und Oxydation des Äthers mit Kaliumpermanganat erhalten. Schmp. nach Umkrystallisieren: 186—187°, korr.

<sup>21)</sup> Beilstein, IV. Aufl., X 394.

<sup>22)</sup> Beilstein, IV. Aufl., X 405.

Schmelzpunkt von Veratrumsäure .....	184°
Schmelzpunkt von 3,5-Dimethoxy-benzoesäure .....	186—187°
Schmp. der aus dem neutralen Öl gewonnenen Säure (A) .....	179.3°
Misch-Schmelzpunkt von A mit Veratrumsäure .....	152°
Misch-Schmelzpunkt von A mit 3,5-Dimethoxy-benzoesäure .....	181—182°
Misch-Schmelzpunkt von reiner Veratrumsäure mit reiner 3,5-Dimethoxy-benzoesäure .....	154°

Demnach ist die aus dem neutralen Öl gewonnene Säure 3,5-Dimethoxy-benzoesäure. Aus Materialmangel konnte die gewonnene Säure nicht bis zur Reinheit des synthetischen Produktes umkrystallisiert werden.

Vorstehende Arbeit wurde zum größten Teil mit Mitteln der Bosnischen Holzverkohlungs-A.-G., zum Teil mit den Mitteln des Instituts für Chem. Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien durchgeführt. Hrn. Prof. Dr. Hermann Suida und der Bosnischen Holzverkohlungs-A.-G. sei auch an dieser Stelle hierfür bestens gedankt.

### 33. Robert Schwarz und Peter W. Schenk:

#### Beiträge zur Chemie des Germaniums, 2. Mitteil.: Germanium-Stickstoff-Verbindungen.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 5. Dezember 1929.)

Da das Germaniumtetrachlorid von Wasser ohne Bildung von Zwischenstufen glatt zu Germaniumdioxid hydrolysiert wird, also durchaus den Charakter eines Säure-chlorids besitzt, ist zu erwarten, daß es in analoger Weise auch mit flüssigem Ammoniak reagiert, d. h. zu einem dem Oxyd entsprechenden Amid oder Imid ammonolysiert wird, nicht dagegen wie ein salz-artiges Chlorid Ammoniak unter Bildung eines Ammoniakates anzulagern vermag.

Die im folgenden zu beschreibenden Stickstoffverbindungen des Germaniums, welche bei der Reaktion zwischen Germaniumtetrachlorid und Ammoniak entstehen, beweisen die Richtigkeit dieser Annahme und zeigen, daß die vor einigen Jahren von Th. Pugh<sup>1)</sup> beschriebenen Ammoniakate des Germaniumchlorids nicht existieren.

Bei der genannten Umsetzung bildet sich zunächst nach der Gleichung:  $\text{GeCl}_4 + 6\text{NH}_3 = \text{Ge}(\text{NH})_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$  das Germanium-imid, das durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit flüssigem Ammoniak leicht vom Ammoniumchlorid zu reinigen ist. Das Imid stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, welches ungemein wasser-empfindlich ist und daher schon an der Luft rasch unter Abgabe von Ammoniak zu Germaniumdioxid umgesetzt wird. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit ist es bei Raum-Temperatur unzersetzt haltbar.

<sup>1)</sup> Th. Pugh, Journ. chem. Soc. London 1926, 1051.