

## 55. Karl Freudenberg und Karl Adam: Die Verschwelung des Lignins im Wasserstoffstrom\*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide, Chem. Institut d. Universität, Heidelberg.]

(Eingegangen am 6. Februar 1941.)

Es ist bekannt, daß bei der trocknen Destillation des Fichten-Lignins nur geringe Mengen brauchbarer Produkte entstehen. E. Hägglund erhielt 10% kreosothaltigen Teer<sup>1)</sup>. Fr. Fischer und H. Schrader finden 12.0% Teer<sup>2)</sup>; der Anteil an ätherlöslichen Phenolen wird von H. Tropsch mit 3.3% angegeben<sup>3)</sup>. Laubholz-Lignine scheinen etwas bessere Ausbeuten zu geben. Aber auch in diesem Falle beträgt der Anteil an Phenolen von niedrigen Molekulargewicht nur wenige Prozente des angewendeten Lignins.

Wenn die Schwelung im Wasserstoffstrom vorgenommen wird, verbessern sich die Ausbeuten zwar, ein entscheidender Fortschritt wird jedoch erst erzielt, wenn vorher ein geeigneter Hydrierungs-Katalysator auf dem Lignin niedergeschlagen ist. Zu diesem Zweck kann man Nickel-hydroxyd oder -carbonat in Gegenwart von Lignin ausfällen. Die getrocknete Mischung wird im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei die Nickel-Verbindungen in Metall übergehen. Einfacher ist es, die Dämpfe von Nickelcarbonyl bei 180° über das getrocknete Lignin zu leiten; hierbei wird das Metall in feiner Verteilung auf dem Lignin niedergeschlagen. Die Ergebnisse mit diesem Katalysator sind die besten.

Das so hergestellte Gemisch von Lignin mit Nickel wird im strömenden Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck rasch bis ungefähr 220° angeheizt. Bei dieser Temperatur beginnt ein gelbbraunes Öl zu destillieren. Die Temperatur wird derart gesteigert, daß die Destillation nicht abbricht, aber auch nicht zu lebhaft wird. In den Bereichen um 240°, 320° und 350° muß die Temperatursteigerung verhalten werden, weil sonst so viel Abbauprodukte entstehen, daß sie nicht rasch genug aus der heißen Zone entfernt werden können. Bei richtiger Heizung geht ein gleichmäßiger Strom von Destillationsprodukten über, und man erzielt die Ausbeuten, die in der Tafel 1 zusammengestellt sind. Versuche mit Unter- oder Überdruck liefern gleichfalls gute Ergebnisse. Durchschnittlich bestehen 65—70% der ätherlöslichen Destillate aus destillierbaren Phenolen.

Bei den kleinen Versuchen (27 g Lignin) wurde die Destillation in einem weiten Glasrohr im Verbrennungsofen vorgenommen. In diesen Fällen wurden 30 g lufttrocknes Lignin verwendet = 27 g trocknes. Für Versuche in größerem Maßstabe (200—300 g Lignin) wurde ein Schwelofen verwendet, der im Versuchsteil beschrieben wird. Die Ausbeute an ätherlöslichem Destillat war bei dem kleinen Versuche größer, die Phenolausbeute jedoch kleiner. Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Zusammensetzung der Phenole. Der große Ofen lieferte weit mehr tiefstiedende Produkte. Bei den ersten 9 Versuchen wurde der Katalysator auf dem Lignin niedergeschlagen, bei den Versuchen Nr. 10 bis 14 wurde der fertige Katalysator dem Lignin in der Kugelmühle beigemischt. Bei den Versuchen Nr. 15 bis 18 wurden Carbonyle verwendet, die letzten 5 Versuche zeigen die Wirkung verschiedensten Wasserstoffdruckes, ferner die Anwendung von Stickstoff oder

\*.) 44. Mitteil. über Lignin; 43. Mitteil.: B. 74, 171 [1941].

<sup>1)</sup> Ark. Kemi. Mineral., Geol. 7, 1 [1918] (C. 1919 III, 186).

<sup>2)</sup> Abh. Kohle 5, 63 [1920].

<sup>3)</sup> Ebenda 6, 299 [1921].

Tafel 1. Verschmelzung von Salzsäure-Lignin der Fichte.

Nr.	Lignin g	Katalysator			Ätherlösli. Destillat %
		Art	Menge g	Anwendung	
1	27	NiCO <sub>3</sub>	3	niedergeschlagen	48
2	27	NiCO <sub>3</sub>	10		30
3	250	NiCO <sub>3</sub>	30		33
4	27	CuCO <sub>3</sub>	3		47
5	27	NiCO <sub>3</sub> + CuCO <sub>3</sub> 1:1	3		44
6	250	NiCO <sub>3</sub> + CuCO <sub>3</sub> 1:1	27		27
7	27	CuCO <sub>3</sub>	1.3		32
8	27	CoCO <sub>3</sub>	3		30
9	27	Cr(OH) <sub>3</sub> :Al(OH) <sub>3</sub> 1:1	3		26
10	27	NiCO <sub>3</sub> + CuCO <sub>3</sub> 1:2	3	beigemischt	37
11	27	Ni auf Ton 1:10	6	beigemischt	43
12	27	Cu auf Ton 1:10	6	beigemischt	37
13	27	Raney-Ni	3	beigemischt	24
14	27	Ni-Kohle 1:4	6	beigemischt	31
15	27	Ni aus Carbonyl	1.0Ni	niedergeschlagen	52
16	27	Ni aus Carbonyl	2.3Ni	niedergeschlagen	48
17	250	Ni aus Carbonyl	5.0Ni	niedergeschlagen	40
18	27	Fe aus Carbonyl	3.0Fe	niedergeschlagen	25
19	27	NiCO <sub>3</sub>	3	niedergeschlagen; 200 mm H <sub>2</sub>	41
20	27	NiCO <sub>3</sub>	3	niedergeschlagen; 2 Atm. H <sub>2</sub>	43
21	27	NiCO <sub>3</sub>	3	N-Atm.	18
22	27	NiCO <sub>3</sub>	3	H <sub>2</sub> O-Dampf	13
23	27	kein Katalysator	—	H <sub>2</sub> -Atm.	20

Tafel 2. Versuche mit verschiedenen Ligninsorten unter Wasserstoff von gewöhnlichem Druck; mit niedergeschlagenem Katalysator.

Nr.	Art des Lignins.	Herstellungsart	Lignin g	Katalysator		Ätherlösli. Destillat %
				Art	Menge g	
1	Fichte	Tornesch-Verfahren	27	NiCO <sub>3</sub>	3	44
2	Fichte	Tornesch-Verfahren	250	Ni(CO) <sub>4</sub>	5 Ni	42
3	Fichte	Tornesch-Verfahren	27	CuCO <sub>3</sub>	3	42
4	Fichte	Rheinau-Verfahren	250	Ni(CO) <sub>4</sub>	5 Ni	25
5	Kiefer	Rheinau-Verfahren	27	NiCO <sub>3</sub>	3	30
6	Kiefer	Rheinau-Verfahren	250	Ni(CO) <sub>4</sub>	5 Ni	39
7	Kiefer	Rheinau-Verfahren	27	Ni(CO) <sub>4</sub>	2 Ni	33
8	Buche + Kiefer	HCl in Benzin (Darboven-Verfahren)	27	Ni(CO) <sub>4</sub>	2.5Ni	62
9	Buche	Salzsäure-Verfahren	27	Ni(CO) <sub>4</sub>	2 Ni	40
10	Buche	Salzsäure-Verfahren	27	Ni(CO <sub>3</sub> )	3	50
11	Pappel	Salzsäure-Verfahren	27*)	Hoch- vakuum	ohne Katal.	27*)
12	Pappel	Salzsäure-Verfahren	250	NiCO <sub>3</sub>	20	40
13	Braunkohle		27	NiCO <sub>3</sub>	3	14**) )

\*) Davon mehr als die Hälfte phenolartig; nur ein Zehntel besteht aus niedermolekularen Phenolen (Sdp.<sub>12</sub> 110—145°).

\*\*) Davon sind 4% Phenole (auf die Braunkohle bezogen).

Wasserdampf an Stelle von Wasserstoff, sowie von Wasserstoff ohne Katalysator. Die Phenolanteile aus diesen Versuchen waren nicht nur spärlicher, sondern auch höheren Molekulargewichtes als bei den vorangehenden Versuchen. Bei dem Versuch 11 der Tafel 2 war dies ebenso.

Das zu den Versuchen der Tafel 1 verwendete Lignin war aus Fichtenholz nach dem Salzsäure-Verfahren hergestellt. In der Tafel 2 sind Versuche mit technischen und anderen Ligninsorten angeführt.

Die Destillate wurden auf Phenole, Neutralteile und Säuren verarbeitet. Die Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure nebst Spuren von Propionsäure. Zusammen werden 0.2 bis 0.3% des Lignins an diesen Säuren erhalten. Die Phenole betragen bis zu 35%, die Neutralteile bis zu 7% des eingesetzten Lignins. Die weitere Aufteilung dieser Fraktionen erfolgte durch Destillation. Zur Kennzeichnung der Phenole dienten die 3,5-Dinitro-benzoate.

Tafel 3.  
Produkte aus Fichten-Lignin.

35% Phenole, und zwar:	6—7% Neutralteile, und zwar:
5.5 Phenol	0.7 Toluol
1.1 <i>p</i> -Äthylphenol	0.5 <i>o</i> -Äthylanisol
3.9 Guajacol	2.0 <i>p</i> -Homoveratrol
7.1 <i>p</i> -Kreosol	0.5 Methanol + Äthanol
1.6 <i>p</i> -Äthylguajacol	0.2 Methylcyclopentanol
0.5 <i>o</i> -Äthylguajacol	0.5 Cyclohexandiol
1.3 Isoeugenol	2.0 höhersiedende Anteile
2.9 Brenzcatechin	
0.5 <i>p</i> -Propyl-brenzcatechin	
1.1 Homobrenzcatechin	
10 höhersiedende Phenole (135—180°, 0.03 mm).	

Die in der Tafel 3 angegebenen Ausbeuten lassen sich vermutlich im einzelnen bei genauerer Durcharbeit noch verändern. Insbesondere ist die Bestimmung der niedrigsiedenden Neutralteile in quantitativer Hinsicht unvollständig durchgeführt. In technischer Hinsicht dürfte interessieren, daß Phenol, Guajacol und *p*-Kreosol zusammen nahezu die Hälfte des Phenol-Anteils bilden.

Sämtliche Produkte, soweit sie identifiziert sind, stehen noch in unmittelbarer Beziehung zur Konstitution des Lignins und sind vereinbar mit der Vorstellung, daß dieses ein Phenylpropan-Derivat ist. Die vollständig methylierten Neutralteile, wie *p*-Homoveratrol, dürften durch Verschiebung von Methyläther-Gruppen entstanden sein. Einer solchen Disproportionierung der Äther-Gruppen sind R. Pschorr und M. Silberbach<sup>4)</sup> begegnet bei der Destillation der Salze des Guajacols und des Vanillinsäureesters. Sie haben hierbei Veratrol bzw. Veratrumsäureester erhalten. Das Methylcyclopentanol entsteht aus Phenol durch Hydrierung und Ringverengung.

Bei den Versuchen mit niedergeschlagenem Nickel-carbonat oder -hydroxyd wird als Rückstand eine lockere, mit Nickel beladene Kohle erhalten, die sich bereits bei 30—40° an der Luft entzündet und als Hydrierungskatalysator verwendet werden kann. Bei Verwendung von Carbonyl ist der Rückstand meistens blasig und verkrustet.

<sup>4)</sup> B. 37, 2149 [1904].

Buchen-Lignin<sup>5)</sup>), das nach dem Salzsäure-Verfahren dargestellt war, lieferte wechselnde Ausbeuten. Dies hängt mit der erwähnten Verkrustung zusammen, die bereits vor Abschluß der Destillation eintritt. Die wichtigsten der aus dem Fichten-Lignin erhaltenen Produkte wurden auch aus Buchen-Lignin gewonnen, allerdings ist ihr Anteil geringer (Phenol, Guajacol, *p*-Kreosol, *p*-Äthylguajacol, Homoveratrol). Außerdem wurde *p*-Kresol gefunden. Für die geringere Ausbeute ist vermutlich die Pyrogallol-Komponente des Buchen-Lignins verantwortlich zu machen, die den Brenzcatechin-Anteil stark zurückdrängt. Der günstige Ausfall des Versuchs 8 der Tafel 2 kann damit zusammenhängen, daß die Beimengung von Coniferen-Lignin die Verkrustung des Buchen-Lignins zu verhindern scheint, wahrscheinlich, weil das Nickelcarbonyl das Coniferen-Lignin besser durchdringt.

Wenn man die Produkte aus Fichten-Lignin, die in den besten Versuchen erhalten werden, auf Guajacol umrechnet, so ergeben sich 42% dieses Phenols. Das sind 60% derjenigen Menge (69%), die sich aus dem von uns erörterten Schema des Fichten-Lignins errechnen läßt. Das Ergebnis kommt dadurch zustande, daß unter den Versuchsbedingungen die hydrierende Krackung der Seitenketten einsetzt, bevor die Benzolkerne hydriert werden, und daß die entstandenen Phenole rasch aus der Reaktionszone entfernt werden.

### Beschreibung der Versuche.

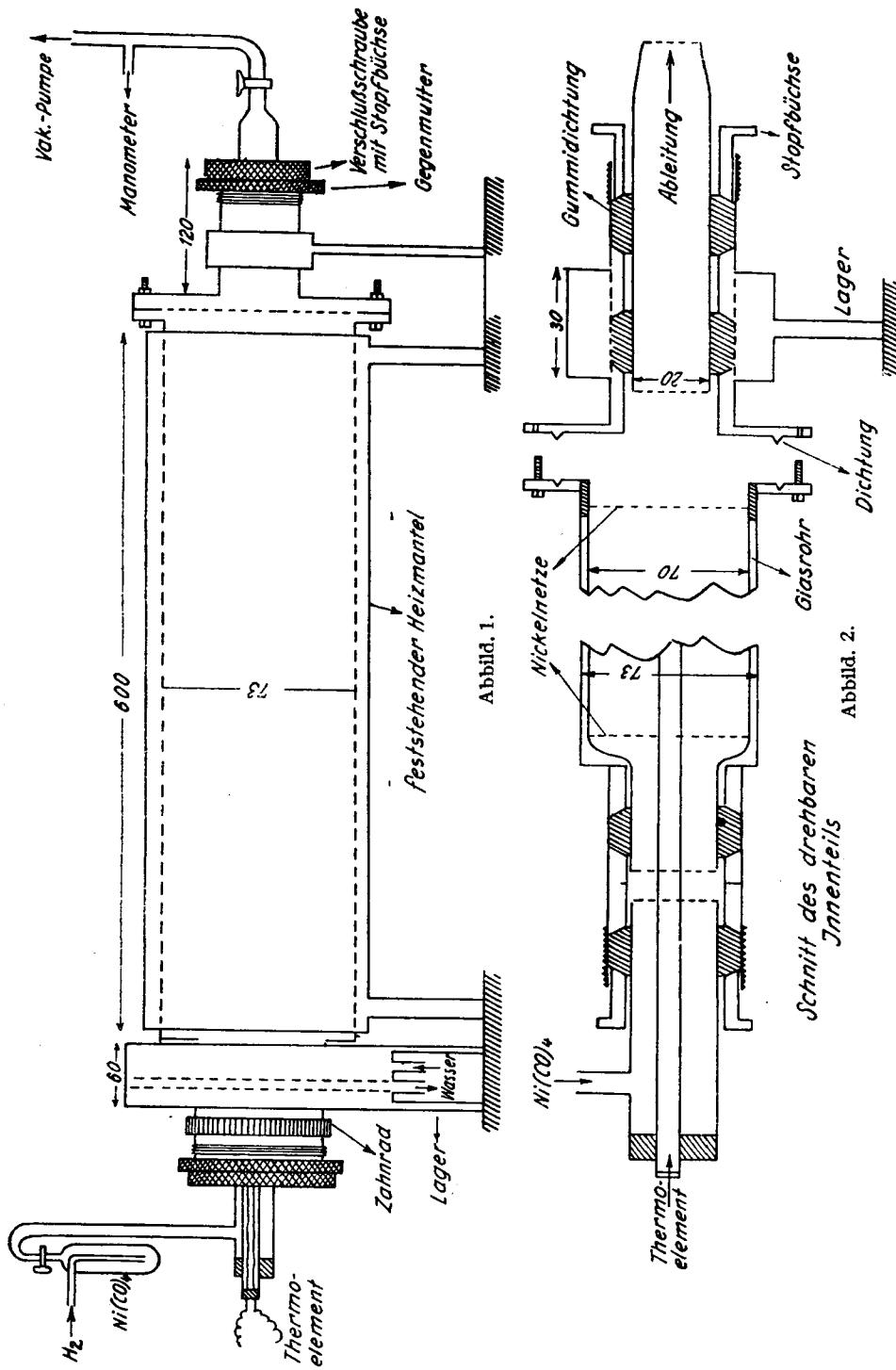
Die Niederschlagung des Katalysators auf dem Lignin soll am Beispiel des Nickelcarbonats beschrieben werden.

20 g Lignin werden mit einer Lösung von 3.4 g Ammoncarbonat in 50 ccm Wasser vermischt. Man läßt kurze Zeit stehen und versetzt unter Umrühren mit einer Lösung von 5.8 g Nickelnitrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$ ) in 8 ccm Wasser. Nach 30 Min. Stehenlassen und späterem Durchrühren saugt man auf der Nutsche ab, wäscht 2-mal mit 50 ccm Wasser und trocknet im Trockenschrank bei 110°. Bei Anwendung anderer Katalysatoren nimmt man die äquivalenten Mengen der entsprechenden Metallsalze.

Wir beschränken die weitere Beschreibung auf die Versuche mit Nickelcarbonyl. Wenn Lignin-Mengen bis zu 30 g mit Nickel beladen werden sollen, so werden sie im Bombenrohr unter Stickstoff mit 4 ccm Nickelcarbonyl 4 Stdn. auf 170° erhitzt. Zur Beladung größerer Lignin-Mengen wird ein Drehofen verwendet, dessen Konstruktion aus den Abbild. 1 und 2 ersichtlich ist. Er besteht aus dem stillstehenden Heizmantel mit Widerstandsheizung und einem drehbaren inneren Teil. Letzterer besteht aus Messing und ist bequem herauszunehmen. Er ist in 2 Teile zerlegbar, die durch einen eingedrehten und verzinnten Konus gegenseitig abgedichtet werden. Innen ist dieser Zylinder mit einem Rohr aus Jenaer Glas versehen, das am Eingang verjüngt und mit Gummi fest eingesetzt ist. Diese Gummidichtung wird mit einer einschraubbaren Stopfbüchse angezogen, so daß sich das Glasrohr mitdreht. Das weite Ende ist mit Asbest abgedichtet.

Die Ein- und Ableitung, die ebenfalls aus Glas bestehen, sind zwei selbständige Aggregate. Mit Stopfbüchse und Gummidichtung drehbar eingesetzt, werden sie durch einfache Haltevorrichtungen am Mitziehen verhindert. Werden die Verschlußschrauben gelockert, so sind diese beiden Teile leicht

<sup>5)</sup> Bearbeitet von Dipl.-Chemiker I. Acker.



Schema des elektr. Dreihofs.

herauszuziehen und ebenso leicht einzusetzen. Bei täglichem Betrieb brauchen die Dichtungen erst nach Wochen erneuert zu werden. Trotzdem ist die Apparatur vollkommen vakuumdicht. Das Einleitungsrohr enthält die Zuleitung für das Nickelcarbonyl und nimmt gleichzeitig das Thermoelement auf. Das Thermoelement ist bis über die Mitte des Ofens verschiebbar und gestattet somit eine gleichmäßige Temperaturkontrolle. Die Ableitung ist mit einer Leitung an die Wasserstrahlpumpe und an ein Manometer angeschlossen.

Die Lagerung erfolgt durch 2 Kugellager, von denen das eine mit dem auf einem beweglichen Schlitten versehenen Verschlußstück fest verbunden ist. Der Antrieb erfolgt mit einer Schnecke auf ein Zahnrad. Die Umdrehung beträgt 25—30 in der Minute.

Das Fassungsvermögen beträgt 600 g Lignin. Zur Füllung wird der drehbare Zylinder herausgenommen und das Lignin eingebracht. Dieses wird an beiden Enden durch zwei Nickelnetze abgeschlossen. Nach der Schließung des Ofens versetzt man ihn in Drehung und erhitzt auf 180°. Man evakuiert, wobei die letzten Reste Feuchtigkeit aus dem Lignin entfernt werden, und läßt dann das Nickelcarbonyl einströmen. Durch die thermische Zersetzung des Carbonyls ist bald ein kleiner Überdruck vorhanden. Jetzt wird die Verbindung mit einem Abzug hergestellt, um das Kohlenoxyd abzuleiten. Durch Einschalten eines schwachen Wasserstoffstromes wird das Carbonyl vollständig durch den Ofen geleitet. Dieser Wasserstoffstrom muß so reguliert sein, daß auch das Lignin am Ende des Ofens mit Carbonyl versorgt wird. Für 600 g Lignin werden 40 ccm Nickelcarbonyl benötigt, was einem Nickelgehalt von 2% des Lignins entspricht. Nach 2 Std. ist der Prozeß beendet, und das hellbraune Lignin hat jetzt eine graue Farbe angenommen.

### Durchführung der Schmelzung.

Bei Versuchen mit kleinen Lignin-Mengen (bis zu 30 g) wird ein Jenaer Glasrohr verwendet, das in einem Verbrennungsöfen erhitzt wird. Das Lignin wird in einem Nickelschiff von 25 cm Länge und 2.5 cm Durchmesser in das Rohr gebracht. Das Schiff hat am Boden eine Wasserstoff-Zuleitung mit gegenseitig versetzten, nach unten gehenden Düsen, die gegen das Ende zu größer werden (0.5—2 mm zunehmend). Oberhalb dieser Zuleitung befindet sich ein Nickelnetz, das das Lignin trägt. Durch diese Anordnung wird vermieden, daß der Wasserstoff sich an einzelnen Stellen einen Durchgang sucht und das Lignin nicht gleichmäßig durchspült. Das Glasrohr selbst wird durch eine seitliche Einführung von Wasserstoff durchspült, womit gleichzeitig eine schnellere Entfernung der Destillate aus der Hitzezone erreicht wird. Das Destillat wird durch einen Vorstoß in eine gut gekühlte Saugflasche geleitet, deren Saugstück an eine zweite gekühlte Vorlage angeschlossen ist.

Lignin-Mengen von 200—300 g werden in einem Schmelzofen verarbeitet, dessen Konstruktion aus der Abbild. 3 hervorgeht. Das Lignin, das sich in einem Nickelnetz befindet, wird von unten durch 2 tangentiale Zuleitungen von Wasserstoff durchspült. Einer oberen Zuleitung entströmt der Wasserstoff aus 4 seitlichen Düsen. Das Ableitungsrohr für die Destillate ist von einem verstellbaren Kühlmantel umgeben. Im Anschluß an die Vorlage befindet sich ein Turm mit Raschig-Ringen, um die Nebel zurückzuhalten. Dieser Aufsatz ist unentbehrlich und seine Weglassung läßt die Ausbeute

um mehrere Prozent abfallen. Durch einfache Kühlung wird eine vollständige Kondensation nicht erreicht.

Um bei einem Druck bis zu 6 Atm. arbeiten zu können, wird an das Ableitungsrohr ein Kondensationsgefäß aus Eisen eingeschraubt, das ein Ventil mit Manometer trägt, um den Ausgangsdruck zu regulieren.

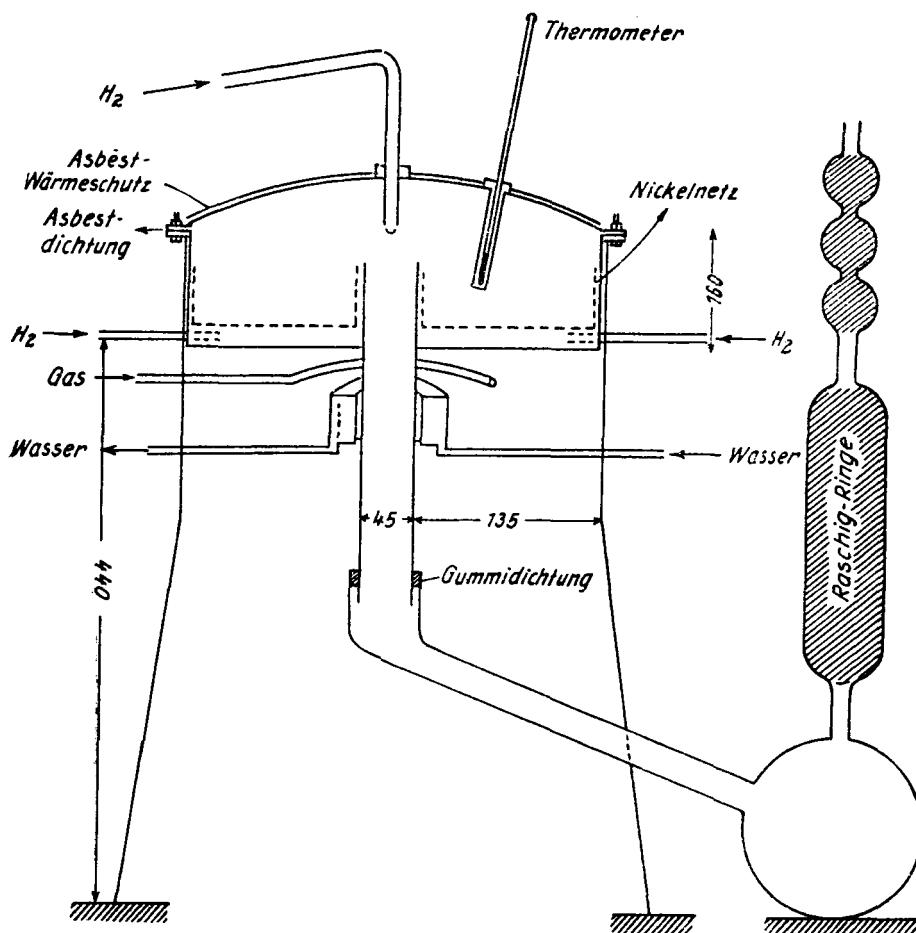


Abbildung. 3. Großer Schwelofen (Schnitt).

Der mit Lignin gefüllte Ofen wird mit Wasserstoff luftfrei gemacht und bis ungefähr  $200^{\circ}$  im Lauf von 15—20 Min. schnell angeheizt. Bis zu dieser Temperatur geht nur Wasser in die Vorlage und bei  $210^{\circ}$  beginnt ein gelb-braunes, mit Wasser vermischt Öl überzugehen. Bei  $240^{\circ}$  ist die Destillation besonders stark. Hier verzögert man die Temperatursteigerung, so daß der Destillationsstrom gleichmäßig bleibt. Bei  $320^{\circ}$  und  $350^{\circ}$  ergeben sich gleiche Haltepunkte. Bei  $400^{\circ}$ , die nach  $2\frac{1}{2}$  Stdn. erreicht werden, wird nach weiterem Erhitzen von  $1\frac{1}{2}$  Stde. die Destillation abgebrochen.

## Aufarbeitung.

Die Destillate aus 200 g Salzsäure-Lignin (Fichte) werden ausgeäthert. Der Äther nimmt 80 g auf. Durch verd. Natronlauge werden die Phenole (68.4 g) abgetrennt. Im Äther bleiben die Neutralteile (11.2 g). Die Phenole werden in 2 Fraktionen zerlegt.

1. 65—150° (12 mm) 50 g (= 73%) schwach gelbes, leichtbewegliches Öl mit phenolischem Geruch.
2. 105—185° (0.03 mm) 15 g (= 22%) gelbraune, wachsweiche Masse, von phenolischem Geruch.

Die tiefesiedenden Anteile werden durch wiederholte fraktionierte Destillation bei 12 mm mit der Widmer-Spirale in eine Reihe von Fraktionen zerlegt (Tafel 4):

Tafel 4.

	Siedepunkt bei 12 mm	Menge g	Hauptbestandteil
1.	65—73°	10.5	Phenol
2.	75—77°	2.0	p-Äthylphenol
3.	82—85°	7.5	Guajacol
4.	86—95°	13.5	p-Kreosol
5.	99—105°	3.0	p-Äthylguajacol
6.	110—150°	11.0	Brenzcatechin

Die Fraktionen sind nicht alle rein zu erhalten. Rein und krystallisiert erhielt man Phenol und aus Fraktion 6 Brenzcatechin und Homobrenzcatechin.

Die Fraktionen 1—5 werden in Pyridin mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid umgesetzt. Dabei ist zu kühlen, da sich sonst die Produkte dunkel färben. Man lässt über Nacht stehen und schüttet dann in 150 ccm Wasser. Die sich krystallinisch ausscheidenden Verbindungen werden nach 2 Stdn. abgesaugt und zur Entfernung des restlichen Pyridins mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird in Soda-Lösung aufgeschlämmt, wieder abgesaugt, zuerst mit  $n/2$ -NaOH und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Dinitrobenzoate als schön krystallisierte Verbindungen. Liegen Mischungen vor, so empfiehlt sich, aus Alkohol-Aceton, Benzol oder Benzol-Ligroin umzukrystallisieren. Die Nitrobenzoate, die mit den entsprechenden synthetischen Substanzen keine Schmelzpunkts-Erniedrigung ergaben, sind in der Tafel 5 zusammengestellt.

Tafel 5.

Dinitrobenzoat von	Aussehen	Schmp.
Phenol .....	weiße Blättchen	145°
p-Äthylphenol .....	weiße Nadeln	133°
Guajacol .....	gelbe Nadeln	140.5°
p-Kreosol ( $\text{CH}_3:\text{OCH}_3:\text{OH} = 1:3:4$ ) .....	weiße Nadeln	169°
p-Äthylguajacol <sup>6)</sup> ( $\text{C}_2\text{H}_5:\text{OCH}_3:\text{OH} = 1:3:4$ ) .....	weiße Nadeln	121.5°

<sup>6)</sup> K. Freudenberg, W. Lautsch, G. Piazolo u. A. Scheffer, B. 74, 171 [1941].

Die Fraktion 6 enthält in der Hauptsache die Brenzcatechin-Derivate. Zu ihrer Abtrennung wird die äther. Lösung mit einer gesättigten wäßr. Lösung von neutralem Bleiacetat geschüttelt; die ausgeschiedenen Bleisalze werden abgesaugt. Zwischen jeder Ausschüttelung muß mit Bicarbonat die gebildete Essigsäure entfernt werden, da sonst keine vollständige Fällung der Brenzcatechin-Derivate erreicht wird. Die Bleisalze werden in einer Reibschale mit Äther übergossen und mit verd. Schwefelsäure zerlegt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers wird bei 12 mm mit der Widmer-Spirale fraktioniert destilliert.

1. 110—118° = 4.8 g Brenzcatechin
2. 120—124° = 1.9 g Homobrenzcatechin
3. 132—139° = 1.0 g Propylbrenzcatechin
4. 142—148° = 0.5 g

Die Fraktionen 1 und 2 erstarren sofort krystallinisch und ergeben nach dem Umkristallisieren aus Ligroin weiße Blättchen vom Schmp. 104° bzw. 65°. Der Mischschmelzpunkt mit Brenzcatechin bzw. Homobrenzcatechin zeigt keine Erniedrigung.

Alle Fraktionen werden mit Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin verestert. Beim Eingießen des Benzoylierungsgemisches in Wasser fallen die Nitrobenzoate als gelbrote Öle aus. Man gießt die wäßr. Lösung ab und versetzt mit Äther, wobei die Nitrobenzoate krystallinisch ausfallen. Man saugt ab, krystallisiert zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol um. Nur die Fraktionen 1—3 liefern krystallinische Dinitrobenzoate.

Der Ätherrückstand aus der Fraktionierung ergibt bei 12 mm zwei Fraktionen.

1. 120—124° = 1 g *o*-Äthylguajacol, 2. 135—140° = 2.5 g Isoeugenol.

Tafel 6.

3,5-Dinitro-benzoat von	Aussehen	Schmp.
Brenzcatechin .....	kleine weiße Nadeln	160°
Homobrenzcatechin .....	kleine weiße Nadeln	171.5°
Propylbrenzcatechin .....	kleine weiße Nadeln	167°
<i>o</i> -Äthylguajacol .....	kleine weiße Nadeln	111°
Isoeugenol .....	gelbe Blättchen	159°

#### Aufarbeitung der hochsiedenden Phenole.

Die äther. Lösung der hochsiedenden Phenole wird mit einer kalt gesättigten Bleiacetat-Lösung ausgeschüttelt. Die Bleifaktion, wie bei den Brenzcatechin-Derivaten beschrieben, aufgearbeitet, wird im Hochvakuum destilliert.

1. 180—192° (12 mm), 2. 170—176° (0.03 mm). Beide Fraktionen erstarren beim Abkühlen sofort.

Aus Alkohol umkristallisiert, sind es weiße Blättchen vom Schmp. 88° und weiße Nadeln vom Schmp. 73°. Beide Stoffe sind frei von Methoxyl.

Krystalle vom Schmp. 88°.

3.511 mg Sbst.: 9.69 mg CO<sub>2</sub>, 4.01 mg H<sub>2</sub>O. — 0.416 mg Sbst.: 6.593 mg Campher; Δ = 6°. C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>(398). Ber. C 75.38, H 12.66, Mol.-Gew. 398. Gef. C 75.27, H 12.78, Mol.-Gew. 417.

Krystalle vom Schmp. 73°.

3.409 mg Sbst.: 9.69 mg CO<sub>2</sub>, 3.88 mg H<sub>2</sub>O. — 0.397 mg Sbst.: 6.752 mg Campher; Δ = 8°. C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>(312). Ber. C 77.28, H 12.92, Mol.-Gew. 312. Gef. C 77.52, H 12.74, Mol.-Gew. 291.

Beide Stoffe sind mit Ausnahme von Alkohol in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In Alkalien sind sie unlöslich, dagegen löslich in alkohol. Kalilauge. Aus der äther. Lösung lassen sie sich mit einer gesättigten Bleizucker-Lösung wieder ausfällen. Mit Alkalien tritt auch bei 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad keine Verwandlung ein. Sie sind zu 0.3 und 0.4% in den hochsiedenden Phenolen enthalten. Es scheint sich um eine Oxyfettsäure und eine Fettsäure zu handeln.

Der kein Bleisalz bildende Anteil wurde bei 0.03 mm fraktioniert:

1. 115—126°	3. 142—153°	5. 170—180°
2. 132—140°	4. 156—163°	6. 185—190°

Die Fraktionen waren gelb und wurden mit steigendem Siedepunkt fester. Keines der Öle krystallisierte. Die Bromierung, Nitrierung, Mercurierung, Dinitrobenzoylierung und Acetylierung führten ebenfalls zu keiner krystallinischen Verbindung. Die Acetyl-Verbindungen ließen sich im Hochvakuum gut destillieren und sind hellgelb gefärbte Öle.

#### Aufarbeitung der Neutralteile.

Die Neutralteile (11.2 g) wurden in einen Vorlauf, eine tief- und eine hochsiedende Fraktion zerlegt.

1. 63—115° (760 mm) 1.5 g einer wasserklaren Flüssigkeit;
2. 65—145° (12 mm) 6.5 g eines schwach gelben, leicht beweglichen Öls;
3. 110—185° (0.03 mm) 2.3 g eines dicken gelben Öls.

Die Fraktionen 2 und 3 besitzen einen unangenehmen Geruch. Die Fraktionierung von 1 liefert bei 760 mm:

- a) 63—67° 0.350 g Methanol; b) 76—80° 0.250 g Äthanol; c) 110—111° 0.900 g Toluol.

Siedepunkt und Geruch stimmen auf die angegebenen Verbindungen. Methanol und Äthanol wurden durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung<sup>7)</sup> in Formaldehyd und Acetaldehyd übergeführt und mit Dimedon bestimmt. Die Dimedon-Verbindungen schmelzen bei 188° und 139°. Das Toluol wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat<sup>8)</sup> in Benzoesäure übergeführt.

Bei 80—82° wurde eine kleine Fraktion aufgefangen, die mit Wasser eine Trübung gab und wahrscheinlich aus Benzol bestand.

Fraktion 2 lieferte bei 12 mm folgende Destillate:

- |           |             |              |
|-----------|-------------|--------------|
| a) 55—65° | c) 98—105°  | e) 125—130°  |
| b) 78—85° | d) 112—118° | f) 135—140°. |

Durch Nitrierung<sup>9)</sup> konnte aus Fraktion c (2 g) 6-Nitro-homoveratrol erhalten werden. Aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 86°, die mit dem synthetischen Produkt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigen. Aus den übrigen Fraktionen konnte durch Nitrierung, Bromierung und Umsetzung mit Dinitrobenzoylchlorid kein krystalliner Körper erhalten werden. Methoxyl-Bestimmungen ergaben, daß keine reinen Phenoläther vorliegen konnten, sondern cyclische Alkohole beigemischt waren.

#### Abtrennung der cyclischen Alkohole mit Phthalsäureanhydrid.

9.5 g tiefesiedende Neutralbestandteile aus Salzsäure-Fichten-Lignin werden mit 7.5 g Phthalsäureanhydrid 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem

<sup>7)</sup> L. E. Hinkel, C 1909 I, 46.

<sup>8)</sup> F. Ullmann u. I. Bex Uzbachian, B. 36, 1798 [1903].

<sup>9)</sup> K. Adam, Dissertat., Heidelberg 1940, S. 43 (D 16).

Erkalten wird in Äther aufgenommen; die sauren Phthalsäureester werden mit Soda-Lösung ausgeschüttelt. Die Ester werden auf dem Wasserbad 4 Stdn. verseift und die Alkohole mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers verbleiben 2 g eines Öls, das bei 12 mm destilliert wird.

1. 54—58°	3. 85—92°	5. 110—115°
2. 65—67°	4. 95—98°	6. 130—150°.

Von jeder Fraktion wurden je 0.3 g erhalten. Sie sind farblose bis blaßgelbe, leicht bewegliche Öle von unangenehmem Geruch. Mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid lieferte nur die Fraktion 3 einen krystallinischen Körper. Aus Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 86° erhalten. Der Mischschmelzpunkt ergab mit dem Dinitrobenzoat von synthetischem Methylcyclopentanol-(2) keine Erniedrigung.

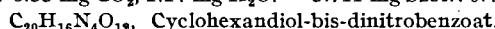
#### Trennung der cyclischen Alkohole und Methyläther durch Entmethylierung.

6 g Neutralbestandteile aus Salzsäure-Fichten-Lignin (Sdp.<sub>12</sub> 100—150°) wurden mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig entmethyliert. 1 g wurde in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure (d 1.48, vorher über Phosphor destilliert) 4 Stdn. unter Stickstoff gekocht. Dann wurde in 100 ccm Wasser gegossen und ausgeäthert. Nachdem man mit verd. Natronlauge in Phenole und Alkohole getrennt hatte, wurden letztere bei 12 mm fraktioniert destilliert:

$$1. 105—115° = 0.3 \text{ g}, \quad 2. 120—125° = 0.5 \text{ g}, \quad 3. 130—142° = 0.3 \text{ g}.$$

Fraktion 2 ergab ein Dinitrobenzoat. Aus Alkohol wurden schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 127° erhalten.

3.540 mg Sbst.: 6.53 mg CO<sub>2</sub>, 1.14 mg H<sub>2</sub>O. — 3.711 mg Sbst.: 0.417 ccm N<sub>2</sub> (25°, 756 mm).



Ber. C 47.50, H 3.19, N 11.09. Gef. C 44.92, H 3.32, N 12.01.

Obwohl aus der Analyse keine bestimmte Verbindung zu errechnen ist, dürfte Cyclohexandiol vorliegen, da geringe Verunreinigungen durch andere Dinitrobenzoate schwer zu entfernen sind. Der Siedepunkt würde für diese Verbindung sehr gut stimmen.

Der Phenolanteil ergab, bei 12 mm fraktioniert, fast farblose Öle, von phenolischem Geruch.

$$1. 110—115° = 0.5 \text{ g}, \quad 2. 123—126° = 0.4 \text{ g}, \quad 3. 135—140 = 0.5 \text{ g}$$

Fraktion 2 lieferte ein Dinitrobenzoat, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 93° schmolz. Mit dem Dinitrobenzoat aus synthetischem *o*-Äthylphenol zeigte es keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3.452 mg Sbst.: 7.24 mg CO<sub>2</sub>, 1.18 mg H<sub>2</sub>O. — 4.012 mg Sbst.: 0.307 ccm N<sub>2</sub> (25°, 756 mm).



Fraktion 3 lieferte, aus Alkohol umkristallisiert, ein Dinitrobenzoat von fast farblosen Nadeln. Schmp. 171°. Der Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt stimmt auf das Homobrenzcatechin-Derivat.

Da die beiden letzten Dinitrobenzoate durch Entmethylierung gewonnen wurden, entsprechen sie *o*-Äthylanisol und *p*-Homoveratrol. Die hochsiedenden Neutralteile lieferten kein krystallines Produkt. Der Grund ist darin zu suchen, daß solche hochsiedenden Gemische sehr schwer zu trennen sind, und die Verbindungen ein ziemlich hohes Molekulargewicht besitzen.