

11) Nachweis der Bildung des 2-Oxy-3.5-dichlor-benzylalkohols (IV) bei der sauren Kondensation des 2.4-Dichlor-phenols (III) mit Formaldehyd.

Reaktionsansatz: 1 g 2.4-Dichlor-phenol, 10 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser, 0.18 g Trioxymethylen und 1 ccm konz. Salzsäure. Diese Lösung wurde nach 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad ausgeäthert, die äther. Lösung mit Bisulfit geschüttelt, hierauf mit Bicarbonat neutralisiert und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vak. verblieb ein stark nach 2.4-Dichlor-phenol riechendes, gelbliches Öl. Die alkohol. Lösung des Öls gab mit Eisenchlorid die intensive, für den 2-Oxy-3.5-dichlor-benzylalkohol (IV) charakteristische Blaufärbung.

Analog wurde auch das Auftreten des Phenolalkohols IV bei der hydrolytischen Spaltung des Kettenacetals X sowie bei den oben beschriebenen Kondensationsversuchen des 2.4-Dichlor-phenols mit Formaldehyd bei Anwesenheit von mäßig verd. Schwefelsäure bzw. konz. Salzsäure nachgewiesen.

**266. Karl Freudenberg, Willy Lautsch und Gertrud Piazzolo:
Die Einwirkung von Kalium in Ammoniak auf das Lignin und Holz
der Fichte und Buche*).**

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

(Eingegangen am 6. November 1941.)

Vor einiger Zeit ist kurz über die Einwirkung von Kalium-Ammoniak-Lösung auf Holz und Lignin berichtet worden¹⁾. Wir haben die Reaktion inzwischen genauer untersucht und gefunden, daß zwischen der Einwirkung der blauen Metall-Ammoniak-Lösung und der ammoniakalischen Lösung des sich nebenher bildenden Kaliumamids unterschieden werden muß. Wir haben uns in den hier geschilderten Versuchen bemüht, die Substanzen möglichst wenig mit konz. Kaliumamid-Lösungen in Berührung zu bringen, um Nebenreaktionen zu vermeiden und das Reaktionsbild zu vereinfachen. Geschieht das nicht, so wird der Reaktionsverlauf sehr unübersichtlich (s. Schluß des 2. Abschnitts).

Die Abhandlung gliedert sich in folgende Abschnitte:

- 1) Einwirkung von Kalium auf Holzmehl; a) Fichtenholz, b) Buchenholz.
- 2) Einwirkung von Kalium auf isoliertes Lignin der Fichte.
- 3) Einwirkung von Kalium auf Modellsubstanzen; a) Phenoläther, b) Cumaron-, Cumarin- und Chroman-Derivate, c) Glucoside.
- 4) Erörterung der Ergebnisse.

*) 48. Mittell. über Lignin von K. Freudenberg u. Mitarbeitern; 47. Mittell.: W. Lautsch, Brennstoff-Chem., im Druck; 46. Mittell.: B. 74, 1400 [1941].

¹⁾ K. Freudenberg, K. Engler, E. Flickinger, A. Sobek u. F. Klink, B. 71, 1810 [1938].

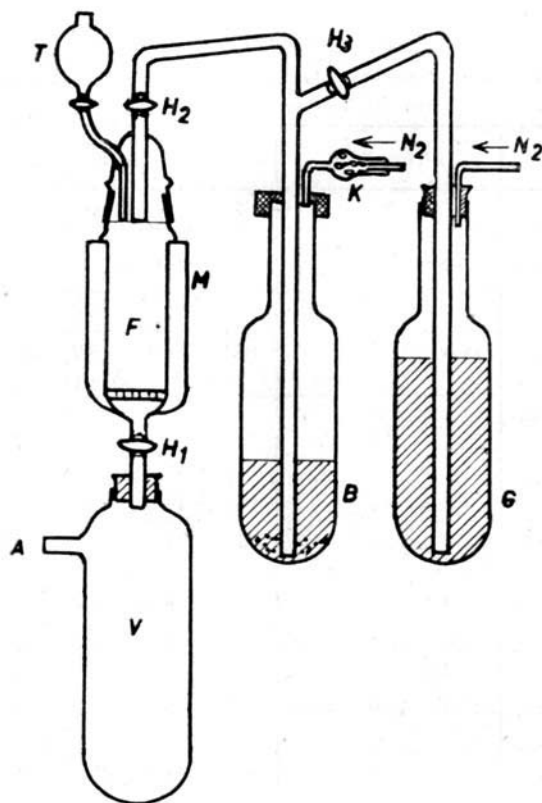
1a) Die Einwirkung von Kalium auf Fichtenholz.

Je 5 g Holzmehl (im Hochvakuum bei 110° getrocknet) wurden unter 150–200 ccm flüssigem Ammoniak nach Zugabe von 6 g Kalium eingeschmolzen, auf Zimmertemperatur erwärmt und bis zur Entfärbung einige Stunden geschüttelt (Ansatz 1 und 2 der Tafel 1). Beim Ansatz 3 wurde nach der Entfärbung gekühlt, weiteres Kalium (6 g) zugegeben und erneut bei 20° bis zur Entfärbung geschüttelt. Unmittelbar darauf wurden die in Ammoniak unlöslichen Holzbestandteile in einer geeigneten, vorher mit Stickstoff gefüllten Apparatur (s. Abbild.) abgesaugt; anhaftendes Kaliumamid wurde durch Waschen mit flüssigem Ammoniak entfernt. Durch Erwärmen auf Zimmertemperatur und Evakuieren wurde der Rückstand auf der Fritte getrocknet und unter Eiskühlung mit 50 ccm auf –20° gekühltem absol. Methanol versetzt. Nach kurzem Stehenlassen bei 20° wurde vom Ungelösten abgesaugt, dieses mehrfach mit absol. Methanol digeriert, abgesaugt und zur Wägung im Hochvakuum bei 56° getrocknet. Der Kaliumgehalt wurde durch Veraschen bestimmt und abgezogen.

Die Methanol-Lösung wurde unter Eiskühlung mit 50-proz. Schwefelsäure neutralisiert. Vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat wurde abgesaugt und dieses mehrfach mit absol. Methanol gewaschen. Wenn das Kaliumsulfat durch adsorbierte Stoffe noch stark gefärbt ist, wird es mit Methanol in der Hülse extrahiert. Die neutrale Methanol-Lösung wurde im Vak. zur Trockne verdampft und zwecks vollständiger Abtrennung beigemischten Kaliumsulfats mehrfach mit absol. Methanol aufgenommen, jeweils filtriert und abgedampft. Der Rückstand wurde getrocknet und gewogen. Zur Analyse wurde die Substanz einige Male mit 1-proz. Essigsäure aufgeköcht — wobei nur Spuren in Lösung gehen — und getrocknet.

Das ammoniakalische Filtrat enthält nur wenig gelöste Anteile, man gewinnt sie durch Verdampfen des Ammoniaks unter Einleiten von Stickstoff, Aufnehmen des Rückstands in Methanol unter Eiskühlung, Neutralisieren mit 50-proz. Schwefelsäure und Entfernen des Kaliumsulfats in der obigen Weise.

Die methanolunlösliche Holzsubstanz wurde in folgender Weise in Polysaccharid- und Lignin-Anteile aufgeteilt: Zur Abtrennung wasserlöslicher Anteile wurde die noch aschehaltige methanolunlösliche Substanz in 1-proz. Essigsäure suspendiert (beim Aufnehmen in reinem Wasser entsteht alkalische Reaktion, wodurch sich auch Ligninanteile lösen würden), kurz aufgeköcht, nach Erkalten abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die essigsäure Lösung wurde im Vak. zur Trockne verdampft, der Rückstand getrocknet und zur Abtrennung beigemischten Kaliumacetats in absol. Methanol aufgenommen, wobei der Kohlenhydratanteil ungelöst blieb. Dieser wurde im Vak. bei 56° getrocknet. Der wasserunlösliche Rückstand wurde in 1-proz. Natronlauge suspendiert, kurz aufgeköcht, Ungelöstes abgesaugt und das Filtrat nach Erkalten mit Essigsäure schwach angesäuert und die dabei ausfallende Substanz abzentrifugiert. Die beim Ansäuern ausgeflockte Substanz wurde mehrere Male mit Wasser aufgerührt, jeweils zentrifugiert und getrocknet. Der in Natronlauge unlösliche Holzanteil, die Rohcellulose, wurde getrocknet, gewogen und dann der Cellulose-Bestimmung nach Cross-Bevan unterworfen.



Apparatur zur Trennung der Einwirkungsprodukte von K
Ammoniak auf das Lignin und Holz.

Die Glasbombe B wird nach der Entfärbung geöffnet und unter Kühlung auf -70° in der ersichtlichen Weise mit der Apparatur verbunden. Die Vorlage V sowie die Fritte F werden nach Öffnung des Hahns H_1 und Schließen des Hahns H_2 bei A evakuiert, anschließend mit Stickstoff gefüllt. Die in der Glasbombe B noch enthaltene Luft wird nach Öffnen des Hahns H_2 durch Einleiten von N_2 bei dem Absaugstutzen A verdrängt. Durch Einleiten von N_2 durch ein gefülltes Kalirrohr (K) sowie durch schwaches Saugen bei A wird der Inhalt der Glasbombe B in die Fritte überführt und vom Ungelösten abgetrennt. Die im flüssigen Ammoniak gelösten Anteile werden in der auf -70° gekühlten Vorlage V aufgefangen. Wenn der Inhalt der Glasbombe B nach F und V überführt ist, wird aus dem mit flüssigem Ammoniak gefüllten, auf -70° gekühlten Gefäß G nach Öffnen des Hahns H_3 Ammoniak nach B gedrückt und von dort in die Fritte F überführt, um die dort befindliche Substanz amidfrei zu waschen. Dabei werden gleichzeitig noch in B haftengebliebene Substanzpartikel nach F überspült. Nach Schließen von H_3 wird die Substanz in F durch Evakuieren bei A von anhaftendem Ammoniak befreit. Dann wird der Raum zwischen F und dem Glasmantel M mit Eis gefüllt, und durch den Tropftrichter T auf -30° gekühltes Methanol zugegeben.

Die Aufteilung der Holzsubstanz in verschiedene Fraktionen zeigt die Tafel 1 (Spalte Fichtenholz).

Tafel 1.

Alle Angaben sind Prozente des trocknen Fichten- oder Buchenholzes (1—8) bzw. des Fichten-Lignins (9, 10).

			Fichtenholz			Buchenholz					Lignin	
Versuchs-Nr.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Behandlung mit Kalium .			einmal	zwei- mal		einmal			dreimal		ein- mal	dreimal
Löslich in NH ₃			1.9			2.7		5.6	4.9	5.4	5.7	10.6
Löslich in Methanol			18.6	16.2	17.0 An. I	16.1	16.1	18.7 An. IV	26.3	31.6	78.3 An. V	73.3 An. VI
Un- löslich in Me- thanol	Gesamtmenge asche- frei		77.4	78.4	78.2	73.1	73.3	71.0	57.44	50.7		
	Pentosan in der Ge- samtmenge		4.8	4.8		16.3	16.6	16.4		5.3		
	Wasser- löslich	Gesamt	12.3 An. II	12.0	8.4	12.5	11.2	17.4	25.5	17.8		
		Pentosan	3.3			7.1	6.6	8.4		3.6		
	Alkalilöslich		7.6 An. III	8.0	7.0	3.4	3.3	6.6	1.5	0.6		
	Roh- cellulose	Gesamt	47.8	45.6	48.2	41.8	46.6	41.4	26.7	20.9	6.8	
		Cross- Bevan	41.8	41.0		35.3	41.5	39.6	24.7	20.0		

Tafel 2.

Analysen der Präparate I—VI der Tafel 1.

Anal. Nr.	Ausgangs- material		C	H	OCH ₃	OH
I	Fichtenholz		65.44	6.91	15.36	12.6
II	Fichtenholz		48.6	6.07	3.45	
III	Fichtenholz		57.57	6.27	11.92	12.2
IV	a	Buchenholz Nicht weiter behandelt	54.08	6.23	16.02	10.7
	b	Wasserlösl. Anteil von a (8.3% d. Holzes)	45.47	7.08	11.44	
	c	Wasserunlösl. Anteil (10.4% d. Holzes)	61.02	6.64	19.73	
V	Fichtenlignin		62.19	6.36	14.79	12.4
VI	Fichtenlignin		60.89	6.53	12.06	15.8

Die ammoniaklösliche Fraktion ist gering, sie beträgt etwa 2% des Fichtenholzes und besteht aus Lignin-Abbauprodukten von phenolischem Charakter. Die methanollösliche Fraktion schwankt zwischen 16 und 18% des Holzes, sie besteht ausschließlich aus Lignin, was der hohe Kohlenstoffgehalt und der unverändert gebliebene Methoxylwert beweist (Analyse I). Die Titration in Pyridin-Essigsäureanhydrid nach Verley-Bölsing ergab 12.6% oder 22.5 g OH auf 178 g Lignin, das bedeutet, daß etwa jede dritte Einheit ein zusätzliches Hydroxyl zu dem in jeder Einheit vorhandenen erhalten hat. Auffällig ist, daß der methanollösliche Anteil auch bei der Einwirkung der doppelten Menge Kalium (Versuch 3) nahezu konstant bleibt. Auf Grund dieses Ergebnisses könnte man annehmen, daß der Rest des Lignins (8–9%) in Form einer Lignin-Kohlenhydrat-Verbindung im Holz vorläge. Dagegen läßt sich aber geltend machen, daß auch der im methanolunlöslichen Anteil enthaltene Ligninrest ohne vorherige Hydrolyse abgetrennt werden kann. So wird durch kurzes Aufkochen mit 1-proz. Essigsäure eine Kohlenhydratfraktion entzogen, die zu $\frac{1}{4}$ aus Pentosen besteht, aber mehr als die Hälfte der gesamten noch vorhandenen Pentosemenge enthält. Mit dieser wasserlöslichen Kohlenhydratfraktion wird ein geringer Ligninanteil mit entfernt (etwa 3% des Holzes), wie die Elementaranalyse II (C = 48.6%) und vor allem der Methoxylgehalt (3.5%) beweist. Die Annahme, es könnte sich um ein methyliertes Polysaccharid handeln, ist wegen des zu hohen Kohlenstoffwertes unwahrscheinlich. Der in Wasser bzw. 1-proz. Essigsäure unlösliche Anteil des Methanolunlöslichen enthält noch 7–8% Lignin, die mit verd. Natronlauge entzogen werden. Daß es sich fast ausschließlich um Lignin handelt, geht aus dem hohen Kohlenstoff- und Methoxylwert hervor (Analyse III). Zudem zeigt die Titration nach Verley-Bölsing den gleichen Gehalt an acetylierbaren Hydroxylgruppen, wie der methanolunlösliche Anteil. Das Lignin liegt also in 2 Anteilen, einem größeren methanollöslichen und einem kleineren methanolunlöslichen vor; beide sind von den übrigen Holzbestandteilen abgetrennt. Der in Wasser und Natronlauge unlösliche Rest des Methanolunlöslichen (46–48% des Holzes) besteht aus Rohcellulose. Wird diese der Cross-Bevan-Behandlung unterworfen, so werden 41–42% des Holzes an reiner, weißer Cellulose aufgefunden.

Die Fraktionierung von mit Kalium in flüssigem Ammoniak aufgeschlossenem Fichtenholz ergibt also etwa 26–28% Lignin, ein Wert, wie er auch bei der Bestimmung nach Klason gefunden wird, etwa 41% reine Cellulose und etwa 5% Pentosen. Der letztere Wert ist zu niedrig; woraus zu schließen ist, daß die Pentosen z. Tl. durch Kalium abgebaut oder so verändert werden, daß dieser Teil kein Furfurol mehr zu bilden vermag. Der Ligninanteil wird bei der Kaliumbehandlung, wie weiter unten noch gezeigt wird, stark abgebaut, wobei er größtenteils methanollöslich wird. Es ist damit erneut bewiesen, daß das Lignin seine Entstehung keineswegs erst der Einwirkung von Säure verdankt — denn die mit Methanol extrahierbaren Anteile sind ja nicht mit Säure in Berührung gekommen —, sondern daß es als solches im Holz vorliegen muß; vielleicht in weniger hoch kondensierter Form als es aus Holz durch Säureeinwirkung erhalten wird. Für eine Lignin-Kohlenhydrat-Verbindung konnten keine Anhaltspunkte gewonnen werden, denn die einzelnen Holzbestandteile sind ohne vorherige Hydrolyse trennbar. Nun werden, wie die unten beschriebenen Untersuchungen über die Einwirkung von Kalium auf Modells-substanzen zeigen, Glucoside durch

Kalium gespalten, jedoch nur die, in denen der Zuckerrest an einem phenolischen Hydroxyl haftet. Da das Lignin nach der Hydrolyse des Holzes mit Säure sehr wenig freies phenolisches Hydroxyl enthält²⁾, kommen nur vereinzelte Haftstellen der Zuckerreste, die demnach polysaccharidisch sein müssen, in Frage.

1b) Einwirkung von Kalium auf Buchenholz.

Überträgt man die bei der Fichte näher beschriebene Arbeitsweise auf Buchenholz, so gelangt man zu anderen Ergebnissen. Bei den in der Tafel 1, Spalte Buchenholz, aufgeführten Versuchen kamen bei den Versuchen 4, 5 und 6 je 6 g Kalium auf 5 g Buchenholz zur Anwendung, bei 7 und 8 wurden außerdem noch 2-mal je 6 g Kalium nachgetragen. Die Fraktionierung wurde wie bei der Fichte durchgeführt.

Der ammoniaklösliche Anteil ist größer als bei der Fichte (3–5%). Die methanollösliche Fraktion beträgt bei den Versuchen 4–6 etwa 16–18% des Holzes, sie nimmt aber bei Anwendung größerer Kaliummengen (Versuche 7 und 8) stark zu, bis zu 31% des Holzes. Man beobachtet also keine Konstanz der methanollöslichen Fraktion wie bei der Fichte. Nun besteht aber die methanollösliche Fraktion nicht, wie bei der Fichte, aus reinem Lignin, sondern sie enthält noch einen beträchtlichen Kohlenhydratanteil, wie die Analysendaten (Analyse IVa) des Ansatzes 6 zeigen ($C = 54.1\%$). Durch Behandlung mit 1-proz. Essigsäure läßt sich dieser Teil (8.3% des Holzes, Analyse IVb) abtrennen ($C = 45.5\%$), und es verbleibt ein Lignin (10.4% des Holzes, Analyse IVc) mit $C = 61\%$ und $OCH_3 = 20\%$. Auffällig ist, daß sich der Kohlenhydratanteil durch einfache Extraktion mit 1-proz. Essigsäure abtrennen läßt und daß er rund 11.5% Methoxyl enthält. Dieser hohe Methoxylwert läßt sich nicht mit einer Beimischung von Lignin erklären, denn bei dieser Annahme sollte die Fraktion zu etwa 50% aus Lignin bestehen, was aber mit dem niedrigen Kohlenstoffgehalt (45.5%) unvereinbar ist. Es ist daher möglich, daß dieser Anteil ein methyliertes Kohlenhydrat ist, oder es muß eine andere Erklärung gesucht werden.

Die methanolunlösliche Fraktion zeigt bei den Versuchen mit gleichen Kaliummengen (Versuche 4–6) hinreichende Konstanz, bei noch 2-mal wiederholter Kaliumeinwirkung dagegen (Versuche 7 und 8) nimmt dieser Anteil stark ab, wie es der Anstieg der Werte des methanollöslichen auch erfordert. Die Werte für die Pentosen werden, wie bei der Fichte, zu niedrig gefunden; ein Teil wird demnach so verändert, daß er kein Furfurol mehr bilden kann. Das wird besonders beim Versuch 8 deutlich (5.3% Pentosan). Etwa die Hälfte der noch vorhandenen Pentosane ist im wasserlöslichen Anteil enthalten, der Rest dürfte in der Rohcellulose verbleiben, die man nach der Entfernung des alkalilöslichen (3–6%) erhält. Die Menge der Rohcellulose und der daraus gewonnenen Reincellulose nach Cross-Bevan schwankt sehr stark, im Versuch 8 wurde nur noch die Hälfte der beim Versuch 4 bzw. 5 erhaltenen Menge gefunden. Dieser Befund ist sehr überraschend, denn bei der Fichte wurde ein Abbau der Cellulose auch bei Einwirkung großer Kaliummengen nicht beobachtet. Die gleiche Beständigkeit wurde auch bei der Einwirkung von Kalium auf isolierte Fichtencellulose festgestellt. Mit der Zerstörung der Pentosane des Buchenholzes nehmen auch die Cellulose-Ausbeuten ab, so daß also eine Beziehung zwischen Pentosen und Cellulose angenommen werden

²⁾ Eines auf etwa 13 Lignineinheiten. Hierüber wird demnächst berichtet werden.

muß. Über die Frage einer Lignin-Kohlenhydrat-Verbindung läßt sich aus diesen Versuchen nichts Bestimmtes aussagen.

2) Einwirkung von Kalium auf isoNertes Cuproxamlignin der Fichte.

3 g Cuproxamlignin (mit 8% Hexosan) wurden mit 3 g Kalium in 200 ccm Ammoniak im zugeschmolzenen Bombenrohr 4—5 Std. bei Zimmertemperatur bis zur Entfärbung geschüttelt. Dann wurde in der gleichen Apparatur, die beim Abbau von Fichtenholz verwendet wurde, abgesaugt und der Rückstand mit flüssigem Ammoniak amidfrei gewaschen. Die Hauptmenge des adsorbierten Ammoniaks wurde durch Erwärmen auf Zimmertemperatur und Evakuieren verdampft. Der Rückstand wurde unter Eiskühlung in 100 ccm absol. Methanol aufgenommen und nach einigem Stehenlassen vom Ungelösten abgesaugt. Die Methanol-Lösung wurde mit 50-proz. Schwefelsäure neutralisiert, ausfallendes Kaliumsulfat abgesaugt und dieses mehrfach mit frischem Methanol digeriert. Die vereinigten Methanol-Lösungen wurden im Vak. abgedampft, der Rückstand wurde in bekannter Weise auf kaliumsulfatfreie Substanz verarbeitet. Das ammoniakalische Filtrat wurde unter Stickstoff eingeeengt und der Rückstand ebenfalls in Methanol aufgenommen, neutralisiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Von den angewendeten 3 g Lignin blieb ein polysaccharidischer Rest von 0.205 g = 6.8% (aschefrei) ungelöst. Aus dem Methanol konnten 2.35 g = 78.3%, aus dem Ammoniak 0.17 g = 5.7% Substanz isoliert werden.

Zur Analyse (V, Tafel 2) wurde die methanollösliche Substanz mit Wasser aufgeköcht und im Hochvakuum bei 56° getrocknet. Sie löst sich in Alkalien.

Isoliertes Cuproxamlignin verhält sich also bei der Kaliumeinwirkung wie das Lignin im Holzverband. Es wird dabei vollständig methanollöslich, geringe polysaccharidische Anteile, die mit Schweizers Reagens nur schwer zu entfernen sind, können durch ihre Unlöslichkeit in Methanol leicht abgetrennt werden. Die die Einheiten verknüpfenden Ätherbindungen des Lignins werden teilweise gespalten, wie aus der Hydroxyl-Bestimmung hervorgeht; die Methyläther jedoch nicht, denn der Methoxylgehalt ist nur wenig verändert. Läßt man auf ein mit Kalium behandeltes Ligninpräparat, z. B. auf 3 g Cuproxamlignin, erneut je 2-mal 3 g Kalium bis zur Entfärbung einwirken, so wird bei der üblichen Aufarbeitung ein sehr stark abgebautes Lignin erhalten, in dem nahezu alle Ätherbindungen, also auch die ringförmigen, mit Ausnahme der Methyläther aufgespalten sind, denn bei der Titration nach Verley-Bölsing werden nahezu 2 Acetylgruppen je Einheit aufgenommen (= 15.8% OH im so behandelten Lignin). Diese Auffassung wird durch das Verhalten der unten beschriebenen Modellkörper (Cumaron- und Cumaranderivate) gestützt. Dabei nehmen die in Ammoniak löslichen Spaltstücke bis zu 10% des Lignins zu.

Oxydativer Abbau von mit Kalium behandelten Ligninen: Je 4 g Cuproxamlignin wurden 3-mal mit je 4 g Kalium in 150—200 ccm flüssigem Ammoniak jeweils bis zur Entfärbung geschüttelt. Dann wurde vom Ungelösten unter Stickstoff abfiltriert, mit Ammoniak amidfrei gewaschen und das so erhaltene Präparat unter Kühlung mit Wasser zersetzt. Die alkalische Lösung wurde mit viel Dimethylsulfat und Alkali bei 20° behandelt und das ausfallende Methylprodukt nach dem Ansäuern abgesaugt. Das letztere wurde noch 2-mal mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert. Die Filtrate

der Methylprodukte wurden mit Äther extrahiert und die im Äther enthaltenen Substanzen mit dem Hauptprodukt der Methylierung vereinigt. Die Methylkörper wurden dann in Wasser suspendiert und mit Kaliumpermanganat nach der früheren Vorschrift¹⁾ oxydiert. Nach der Abtrennung des Mangandioxyds wurde die Lösung angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherextraktes wurde zunächst mit Benzol mehrmals ausgezogen, dann mit Aceton. Als Rückstand verblieb eine geringe Menge Dehydrodiveratrumsäure, Schmp. 305°. Der Rückstand der Benzol-Lösung wurde mit Diazomethan methyliert, das Methylprodukt fraktioniert destilliert. Die innerhalb von 20° Badtemperatur aufgefangenen Fraktionen wurden anschließend verseift. Nach der Aufarbeitung erwies sich die aus den mittleren Fraktionen (140—175°, 12 mm) gewonnene methylierte Phenolcarbonsäure als reine Veratrumsäure, die höheren Fraktionen (bis 208°, 0.01 mm bzw. bis 220°, 0.01 mm) enthielten Isohemipinsäure und Dehydrodiveratrumsäure. Die niedrigen Fraktionen (bis 140°, 12 mm) enthielten verunreinigte Veratrumsäure. Obwohl den letzteren Fraktionen ein anisartiger Geruch anhaftete, konnte keine *p*- oder *m*-Methoxy-benzoesäure isoliert werden, die einem Methylendioxy-Derivat hätte entstammen können (s. unten Egonol). Der acetonlösliche Rückstand wurde ebenfalls methyliert, das Methylprodukt fraktioniert destilliert. Aus diesen Fraktionen konnte der Isohemipinsäuremethylester isoliert und identifiziert werden.

An Veratrumsäure wurden insgesamt etwa 5%, an Isohemipinsäure 3—4% und an Dehydrodiveratrumsäure etwa 4% des Lignins gefunden.

Lignin und Kaliumamid: Von Kaliumamid allein wird das Fichtenlignin in verd. Ammoniak-Lösung (z. B. 2-proz.) nur wenig angegriffen, in konz. Lösung²⁾ dagegen, wie sie beim Verdampfen des Ammoniaks erhalten wird, findet ein tiefgreifender Abbau des Lignins statt, der mit großem Methoxylverlust verbunden ist. Bei Gegenwart von Luftsauerstoff wird dieser von dem Kaliumamid auf das Lignin übertragen, so daß große Teile des Lignins zerstört werden. Die Operationen müssen daher bei peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt werden.

3a) Einwirkung von Kalium auf Phenoläther.

Je 3 g der unten aufgeführten Stoffe wurden mit einer Lösung von 3 g Kalium in 150—200 ccm flüssigem Ammoniak bei 20° einige Stunden bis zum Verschwinden der Blaufärbung geschüttelt. Nach Verdampfen des Ammoniaks unter Einleiten von Stickstoff wurde zum Abfangen der Wärme Äther (50 ccm) zugegeben und dann mit Wasser unter Kühlung zersetzt, wobei alles in Lösung ging.

Anisol: Aus der alkalischen, wäßr. Lösung wurde beim Ausschütteln mit Äther keine Substanz entnommen. Ausgangsmaterial war also nicht mehr vorhanden. Die alkalische Lösung wurde angesäuert, mit Bicarbonat abgestumpft und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen verblieben 2.65 g gut krystallisiertes Phenol.

Veratrol: Der äther. Auszug aus der alkalischen Lösung enthielt keine Substanz, Ausgangsmaterial war somit nicht mehr vorhanden. Der Äther-

²⁾ Die Löslichkeit des Kaliumamids ist sehr abhängig von der Temperatur; während sich bei +25° nur 3.6 g Amid in 100 g Ammoniak lösen, beträgt die Löslichkeit bei —33° (Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks unter Atmosphärendruck) 45 g Amid in 100 ccm. Beim Verdampfen des Ammoniaks aus der Glasbombe wirkt also schließlich eine 40-proz. Kaliumamid-Lösung auf das Lignin ein.

auszug aus der bicarbonat-alkalischen Lösung hinterließ beim Abdampfen einen Sirup, der durch fraktionierte Destillation in 2 Fraktionen zerlegt wurde. Die bei 95–110°/12mm und bei nochmaliger Destillation zwischen 85° und 95° übergehende Fraktion bestand aus Guajacol, dessen 3.5-Dinitro-benzoat bei 142° schmolz (Mischprobe). Die zweite Fraktion, die durch Destillation im Hochvakuum gewonnen wurde, bestand aus Brenzcatechin. Schmp. nach Umkrystallisieren aus Benzol 106°.

Propylveratrol: Der Ätherauszug aus der alkalischen Lösung enthielt keine Substanz; aus der bicarbonat-alkalischen Lösung wurde ein Ätherauszug gewonnen, der beim Verdampfen ein Öl hinterließ, welches im Vak. von 12 mm zwischen 128° und 138° Badtemperatur überging. Das Dinitrobenzoat des Destillats schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 100.5°, während das Dinitrobenzoat des Dihydro-eugenols bei 116–117° schmilzt. Da die entsprechende Brenzcatechinverbindung nicht enthalten sein kann (keine Fällung mit Bleiacetat), dürfte wahrscheinlich eine Mischung von 4-Oxy-3-methoxy-propylbenzol (Dihydro-eugenol) mit dem isomeren 4-Methoxy-3-oxy-propylbenzol vorliegen.

Dihydro-eugenol: Der Ätherauszug aus bicarbonat-alkalischer Lösung wurde verdampft und fraktioniert destilliert. Es konnte nur Ausgangsmaterial wiedergewonnen werden.

Vanillin: Der Ätherauszug aus bicarbonat-alkalischer Lösung hinterließ beim Verdampfen einen teilweise krystallisierten Rückstand. Nach Anreiben mit Aceton wurden die Krystalle abgetrennt, in Natronlauge gelöst und mit Säure gefällt. Die Substanz schmolz bei 232°. Sie ist als Kondensationsprodukt des zwischendurch entstandenen Vanillinalkohols mit Vanillin aufzufassen⁴⁾.

3.691 mg Sbst. (getrocknet über P_2O_5 -KOH/12 mm/56°): 8.51 mg CO_2 , 2.01 mg H_2O .
— 3.205 mg Sbst.: 6.67 ccm $n_{D,20}$ - $Na_2S_2O_8$.
 $C_{10}H_{10}O_3$ (306). Ber. C 62.75, H 5.88, OCH_3 20.26. Gef. C 62.88, H 6.09, OCH_3 19.96.

Der acetonlösliche Anteil wurde im Hochvakuum bei 0.01 mm fraktioniert destilliert; die Hauptmenge ging bei 152–163° (Badtemperatur) über und krystallisierte. Er bestand nach der Krystallisation aus Benzol aus Vanillinalkohol.

Vanillinsäure: Aus saurer Lösung entzog der Äther nur Ausgangsmaterial.

Verschiedene Phenoläther werden demnach von Kalium unter den Versuchsbedingungen in Phenolat verwandelt. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist von der Stellung der Äthergruppe abhängig. Eine in 3-Stellung befindliche Methoxygruppe ist gegen Kalium stabiler als eine in 4-Stellung. Vanillin wird zu dem entsprechenden Alkohol reduziert, der unter dem Einfluß des gebildeten Kaliumamids Kondensationsreaktionen eingeht.

3b) Einwirkung von Kalium auf Cumaron-, Cumaran- und Chroman-Derivate.

Es kamen wieder 3g Kalium auf je 3g Substanz in 150–220ccm flüssigem Ammoniak zur Anwendung. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 3a beschrieben.

⁴⁾ Vergl. das bei der katalytischen Hydrierung des Vanillins von A. Pfau gewonnene Kondensationsprodukt, *Helv. chim. Acta* 22, 550 [1939].

Di-isoeugenol (I; R = H)⁵⁾: Aus bicarbonat-alkalischer Lösung konnte durch Ausschütteln mit Äther ein zähes Öl gewonnen werden, das im Hochvakuum (0.01 mm) destilliert wurde. Nahezu die gesamte Menge ging zwischen 195° und 210° Badtemperatur über. Die Titration nach Verley-Bölsing (0.829 g Substanz verbrauchten 10.2 ccm $n/2$ -NaOH = 0.087 g Hydroxyl) ergab bei Annahme von 2 acetylierbaren Hydroxylgruppen ein Mol.-Gew. von 326. II verlangt 330. Also ist der Cumaranring aufgespalten; die Methoxygruppen sind erhalten geblieben.

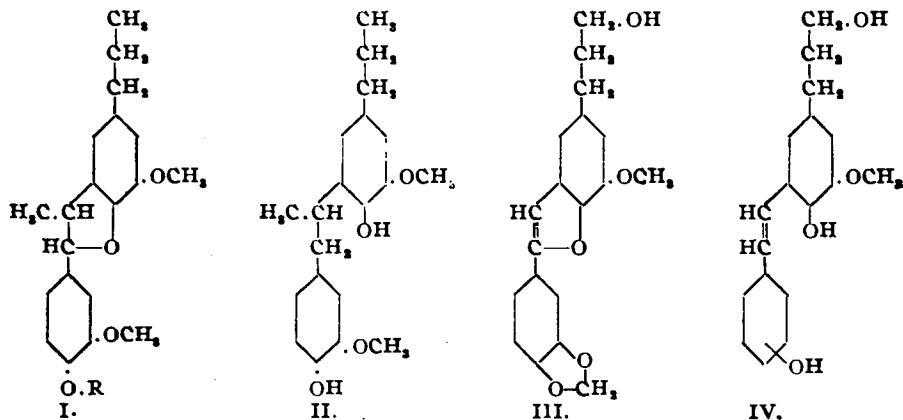
Di-isoeugenol-methyläther (I; R = CH₃): Der Ätherauszug aus der alkalischen Lösung enthielt keine Substanz, so daß Ausgangsmaterial nicht mehr vorhanden war. Der aus der bicarbonat-alkalischen Lösung gewonnene Ätherauszug hinterließ beim Verdampfen einen Sirup, der im Hochvakuum von 0.01 mm destilliert wurde. Die Hauptmenge ging bei einer Badtemperatur von 205—210° über. Bei der Titration (0.6246 g Sbst. verbr. 7.55 ccm $n/2$ -NaOH = 0.064 g Hydroxyl) wurde bei Annahme von 2 acetylierbaren Hydroxylgruppen ein Mol.-Gew. von 331 gefunden, berechnet 330. Diese Substanz ist mit großer Wahrscheinlichkeit mit der vorstehenden (II) identisch. Es ist Spaltung des Cumaranrings und Entmethylierung, wahrscheinlich der paraständigen Methoxygruppe, erfolgt. Die Formel II wird mit Vorbehalt aufgestellt.

3.908 mg Sbst.: 10.46 mg CO₂, 2.78 mg H₂O. - - 3.678 mg Sbst.: 6.53 ccm $n/100$ -Na₂S₂O₈.

C₁₆H₁₆O₄ (330). Ber. C 72.00, H 7.88, OCH₃ 18.80, 2 OH 10.3.

Gef. „ 73.00, „ 7.96, „ 18.37, „ 10.5, 10.3.

d,l-Epicatechin: Nach der Entfärbung des oben beschriebenen Ansatzes wurden erneut 6 g Kalium zugefügt und wiederum bis zur Entfärbung geschüttelt. Aus der bicarbonat-alkalischen Lösung ließ sich nach dem Verdampfen des Äthers ein krystalliner Rückstand gewinnen, der mehrfach aus Wasser umkrystallisiert wurde und anschließend im Hochvakuum bei 100° über P₂O₅ getrocknet wurde. Bei der Titration (0.4898 g Sbst. verbr. 16.95 ccm $n/2$ -NaOH = 0.144 g Hydroxyl) fand man bei Annahme von 5 acetylierbaren Hydroxylgruppen ein Mol.-Gew. von 289. Berechnet für Catechin 290. Das Acetat gab mit Pentacetyl-*d,l*-epicatechin keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Ringspaltung ist also nicht erfolgt.



⁵⁾ Bereitet nach H. Erdtman, A. 503, 283 [1933], dort als Dihydro-dehydro-diisoeugenol bezeichnet.

Egonol (III)⁶⁾: Der aus der bicarbonat-alkalischen Lösung gewonnene Ätherauszug hinterließ beim Verdampfen einen Rückstand, der im Hochvakuum von 0.01 mm destilliert wurde. Das zähflüssige Destillat wurde nach Verley-Bölsing titriert (0.2996 g Sbst. verbr. 5.88 ccm $n/2$ -NaOH = 0.050 g Hydroxyl). Bei Annahme von 3 acetylierbaren Hydroxylgruppen berechnet sich ein Mol.-Gew. von 304. Nach Formel IV berechnet sich Mol.-Gew. 300. Da nach unseren früheren Untersuchungen¹⁾ eine Methylendioxygruppe unter der Einwirkung von Kalium in eine phenolische Hydroxylgruppe verwandelt wird (vergl. z. B. die Umwandlung von Dihydrosafrol in *p*-Oxy-propylbenzol und von Piperonylsäure in *m*-Oxy-benzoesäure) und da andererseits 3 Hydroxylgruppen durch Acetylierung im Molekül nachgewiesen wurden, ist es sehr wahrscheinlich, daß der Cumaronring aufgespalten wurde (IV). Eine Entmethylierung der *meta*-ständigen Methoxygruppe ist wegen ihrer größeren Stabilität nicht zu erwarten (vergl. das Verhalten des Propylguajacols gegenüber Kalium).

3.66 mg Sbst.: 3.65 ccm $n/10$ -Na₂S₂O₃.

C₁₀H₁₀O₄ (300). Ber. OCH₃ 10.33. Gef. OCH₃ 10.31.

Aus dem zähflüssigen Spaltungsprodukt konnte durch Bromierung in Chloroform ein Tribromkörper erhalten werden, der nach Umkrystallisieren aus Aceton-Petroläther bei 202⁰ schmolz. Die Doppelbindung ist also bei der Behandlung mit Kalium wahrscheinlich erhalten geblieben.

3.717 mg Sbst.: 5.49 mg CO₂, 1.23 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₄Br₃ (539). Ber. C 40.07, H 3.57. Gef. C 40.041, H 3.71.

Die untersuchten Cumaron- und Cumaran-Ringe werden von Kalium leicht gespalten. Dagegen erwies sich Catechin auffällig stabil. Dessen Pyranring ist, wie Untersuchungen von St. v. Kostanecki sowie von K. Freudenberg⁷⁾ gezeigt haben, erst unter recht energischen Bedingungen durch Natrium in Alkohol spaltbar.

3c) Einwirkung von Kalium auf Glucoside.

α -Methyl-glucosid: 3 g α -Methyl-glucosid wurden der Einwirkung von 7 g Kalium in 100—150 ccm flüssigem Ammoniak unterworfen. Die Entfärbung trat erst nach 75-stdg. Schütteln ein. Dann wurde die ausgeschiedene Substanz unter Stickstoff abfiltriert, mit flüssigem Ammoniak amidfrei gewaschen, durch Evakuieren auf der Nutsche getrocknet und mit gekühltem Methanol versetzt. Nach dem Neutralisieren mit 50-proz. Schwefelsäure, Abfiltrieren und Nachwaschen des Kaliumsulfats mit Methanol wurden die vereinigten methanol. Auszüge abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 163—165⁰ (Mischprobe). Das Ausgangsmaterial wurde also unverändert wiedergefunden.

β -Phenol-glucosid⁸⁾: Auf 3 g β -Phenol-glucosid (getrocknet bei 100⁰, 12 mm) ließ man 6 g Kalium in 100—150 ccm Ammoniak bei Zimmertemperatur unter Schütteln einwirken. Bei der obigen Aufarbeitung wurde nach dem Filtrieren, Waschen, Zersetzen des Rückstands mit absol. Methanol,

⁶⁾ Diese Sbst. wurde aus den Früchten von *Styrax japonicum* nach der Vorschrift von S. Kawai u. T. Yoshi, B. 71, 1461 [1938] isoliert. Die Konstitution des Egonols wurde in zahlreichen Untersuchungen von Kawai u. Mitarbb. aufgeklärt. Vergl. B. 74, 1401 (Anm.) [1941].

⁷⁾ Vergl. z. B. B. 56, 2127 [1923].

⁸⁾ Tetraacetyl-phenol- β -*d*-Glucosid dargestellt nach B. Helferich u. E. Schmitz-Hellebrecht, B. 66, 378 [1933]. Die Entacetylierung wurde nach G. Zemplén, B. 59, 1254 [1926], durchgeführt.

Neutralisieren mit Schwefelsäure und Entfernen des Kaliumsulfats in der beschriebenen Weise ein Rückstand erhalten, der ein gut krystallisiertes Osazon vom Schmp. 202° ergab, das sich durch Mischschmelzpunkt mit Glucosazon als identisch erwies. Die Titration nach Bertrand ergab 1.2 g Glucose, entsprechend 57% der theoretisch möglichen Menge.

Um festzustellen, ob bei der Spaltung Phenol entstanden war, wurde die in Ammoniak unlösliche Substanz nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser unter guter Kühlung zersetzt. Der neutralisierten wäßr. Lösung konnte durch Extraktion mit Äther nur wenig Substanz entzogen werden, die nur Spuren von Phenol enthielt. Das gleiche gilt für das ammoniakalische Filtrat. Auch durch nachfolgende Hydrolyse der wäßr. Lösung, der man so viel Schwefelsäure zusetzte, daß sie doppelt normal war, konnte kein Phenol mehr gewonnen werden. Ausgangsmaterial war also nicht mehr vorhanden. Die Spaltung des Glucosids durch Kalium muß also unter Bildung von Glucose und Umwandlungsprodukten des Phenols erfolgt sein. Glucose selbst wird durch Kalium nicht verändert.

Methylglucosid wird demnach von Kalium nicht oder nur geringfügig gespalten. Phenolglucosid wird durch Kalium vorwiegend in Umwandlungsprodukte des Phenols und Glucose zerlegt.

4) Erörterung der Ergebnisse.

Fichtenlignin wird durch die Lösung von metallischem Kalium in Ammoniak bei 20° in eine in Methanol und wäßr. Alkali lösliche, in Wasser unlösliche Form gebracht. Der Hydroxylgehalt (9.5%, ein OH auf 178 g) steigt bereits bei einmaliger Behandlung auf das 1.3-fache (12.4%); dies bedeutet, daß zu der vorhandenen sekundären Carbinolgruppe in etwa jeder 3. Einheit ein Hydroxyl hinzugekommen ist. Das neue Hydroxyl muß phenolisch sein, denn mit seinem Auftreten wird das Lignin in Alkali löslich. Die Entstehung dieses Hydroxyls kann verschieden gedeutet werden. Methylendioxygruppen werden vom Kalium, wie wir früher gezeigt haben⁹⁾, in Phenolgruppen verwandelt: $R.C_6H_3:O_2CH_2 \rightarrow R.C_6H_4.OH$. Diese Reaktion kann jedoch nur einen Teil des hinzukommenden Phenolhydroxyls erklären; der andere Teil muß von der Spaltung von Ätherbrücken herrühren, und zwar sind es Sauerstoffbrücken in Chroman- oder Cumaron-Ringen; anders wäre das Auftreten von Isohemipinsäure nach der Methylierung und Oxydation unerklärlich. Aus den Modellversuchen geht hervor, daß solche Heterocyclen tatsächlich von Kalium geöffnet werden. Auch offene, von einer Einheit zur anderen führende Ätherbrücken können gesprengt werden, und wir glauben, daß dies tatsächlich hin und wieder der Fall ist; denn dieser Vorgang führt zur Verkleinerung des Moleküls. Aus der Löslichkeit des mit Kalium behandelten Lignins läßt sich in der Tat auf ein kleineres Mol.-Gew. schließen.

Wenn das Lignin wiederholt mit Kalium behandelt wird, steigt der Gehalt an Hydroxyl auf 1.8 OH je Einheit. Davon entfallen 0.3 OH auf gleichzeitige Entmethylierung. Das bedeutet, daß zu dem einen vorhandenen Hydroxyl 0.5 Hydroxyl hinzugetreten ist. Jede zweite Einheit hat demnach ein Hydroxyl hinzuerhalten.

Das Lignin im Holz verhält sich wie das Cuproxamlignin. Dies ist zunächst ein neuer Hinweis dafür, daß das Cuproxamlignin dem Lignin im Holz sehr nahe steht. Auch darin besteht Übereinstimmung, daß in beiden Fällen das

⁹⁾ K. Freudenberg, Fr. Klink, E. Flickinger u. A. Sobek, B. 72, 217 [1939].

Lignin von den Polysacchariden abgetrennt wird: im Falle des Holzlignins von der ganzen Masse der Polysaccharide, im Falle des Cuproxamlignins von dem kleinen Rest, der nach der wiederholten Behandlung mit heißer, 1-proz. Schwefelsäure und Cupramin im Ligninpräparat erhalten bleibt. Dieser Rest wird leicht übersehen; wenn z. B. das Cuproxamlignin in Eisessig mit Ozon zerstört und in Lösung gebracht wird, bleiben Kohlenhydratanteile nur dann ungelöst, wenn sie etwa 10% des Cuproxamlignins übersteigen. Im Filtrat von der Lignin-Bestimmung nach dem Schwefelsäureverfahren ist dieser Polysaccharidanteil des Cuproxamlignins jedoch leicht erkennbar. Nach der Behandlung mit Kalium in Ammoniak bleibt dieser Polysaccharidanteil im Methanol ungelöst und ist jetzt als Polysaccharidrest zu erkennen. Das bedeutet, daß der Zuckerrest des Cuproxamlignins nicht in Gestalt einzelner Monosen glucosidisch am Lignin haftet, sondern in Form weniger Polysaccharidketten. Daraus geht weiterhin hervor, daß durch die Ablösung des Lignins aus seiner Bindung mit den Polysacchariden nur wenige Hydroxyle freigelegt werden können. Dies ist tatsächlich der Fall.

Um diese Frage zu prüfen, müssen wir zunächst fragen, ob der Polysaccharidrest an den aliphatischen oder aromatischen Hydroxylen des Lignins haftet. Bei der Durchsicht entsprechender Naturstoffe — Coniferin, Glucovanillin, Salicin und ähnlicher — erkennt man eine Bevorzugung der aromatischen Bindung der Zucker. Aber auch unsere Modellversuche weisen in diese Richtung: Phenolglucosid wird durch Kalium gespalten, Methylglucosid nicht. Sind es also phenolische Hydroxyle, die bei der Säurehydrolyse der Lignin-Zuckerbindung im Lignin freigelegt werden, so können es, auf viele Einheiten verteilt, nur einzelne sein. Damit stimmt die frühere Beobachtung überein, daß im Salzsäure- und Cuproxamlignin keine Phenolgruppen nachweisbar sind¹⁰⁾. Es können, wenn überhaupt, nur sehr wenige vorhanden sein. Neuere Versuche haben im Cuproxamlignin ein Phenolhydroxyl auf 13 Einheiten ergebe⁸⁾.

Über die Bindung des Lignins und seinen Zustand im Holz läßt sich Genaueres erst nach Ausführung weiterer Versuche aussagen. Die Frage nach dem Zustand des Lignins im Holz, insbesondere die Frage, ob das genuine Lignin alkaliunlöslich ist oder nicht, kann hier nur gestreift werden. Das Lignin im Holz und das Cuproxamlignin verhalten sich gegenüber Kalium derart ähnlich, daß kein Grund zu ersehen ist, warum die Unlöslichkeit in Alkalien, die am Cuproxamlignin wahrgenommen wird, nicht auch für das Lignin in situ zutreffen sollte.

Wie bereits erwähnt, sind die Bedingungen, unter denen Kalium-Ammoniak auf Holz oder Lignin einwirkt, in dieser Untersuchung so gewählt worden, daß ein möglichst geringer Verlust an Methoxyl eintritt. Als ein Abbauprozess, bei dem überhaupt keine Säure zur Anwendung kommt und die Reaktionstemperatur 20° nicht übersteigt, verdient der Aufschluß mit Kalium in Ammoniak weiter untersucht zu werden. Dies gilt vor allem im Hinblick auf das Buchenholz, das bei diesen Erörterungen übergangen wurde, weil die Verhältnisse zu undurchsichtig sind. Immerhin kann ausgesagt werden, daß sie von denen der Fichte nicht grundsätzlich verschieden sind. Die früher entwickelten Vorstellungen über die Konstitution des Lignins haben sich auch während dieser Untersuchung als brauchbar erwiesen.

¹⁰⁾ K. Freudenberg, F. Sohns, W. Dürr u. Chr. Niemann, *Cellulosechem.* 12, 263 [1931].