

5.) Darstellung der beiden Racemate der Dimethylweinsäure aus α -Methyl-
äthylenoxyd- α . β -dicarbonsäure („Oxycitraconsäure“).

Die nach den Angaben von Goebel³⁾ gewonnene Methylweinsäure zeigte bei verschiedenen Darstellungen unscharfe Rohschmelzpunkte zwischen 80° und 110°. Durch vielfaches Umkristallisieren aus Äthanol, Wasser und Essigester, das mit großen Substanzverlusten verbunden ist, stieg der Schmelzpunkt schließlich auf 160° (Zers.). Zur präparativen Darstellung auf diesem Weg wird die rohe Methylweinsäure verestert und über die beiden Methylester getrennt. Die Arbeitsweise von Goebels haben wir etwas abgeändert.

90 g fein gepulvertes „oxycitraconsaures“ Barium werden in 300 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter lebhaftem Rühren bei 80° tropfenweise mit 26 g konz. Schwefelsäure versetzt. Man röhrt noch weitere 2 Stdn. bei dieser Temperatur, saugt das Bariumsulfat ab und engt das Filtrat i. Vak. bis zu einem Gewicht von 65 g ein. Nun werden, ebenfalls unter Röhren, 7,5 g konz. Schwefelsäure zugetropft und es wird 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten extrahiert man zweimal mit Äther, um etwa nicht umgesetzte „Oxycitraconsäure“ zu entfernen. Die Schwefelsäure wird in der Hitze genau mit Barytlösung gefällt und das Filtrat i. Vak. zum zähen Sirup eingedampft (25 g = 48% d.Th.). Der Sirup wird, wie unter 2. angegeben, mit Methanol verestert (11 g Estergemisch); daraus werden 4,5 g krystallisierter Ester vom Schmp. 100–101° und 5,2 g flüssiger Ester erhalten, die, wie auf dem anderen Weg beschrieben, in die Säuren vom Schmp. 146° und 160° übergeführt werden. Dasselbe Ergebnis erzielten wir, wenn wir krystallisierte, nach Goebel dargestellte Methylweinsäure über die Ester trennten.

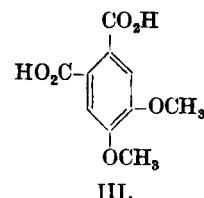
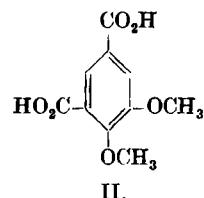
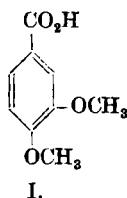
85. Hermann Richtzenhain: Die phenolischen Gruppen des Fichtenholzes.

[Aus dem Zentrallaboratorium der Celluloseindustrie im Schwedischen Holzforschungsinstitut, Stockholm.]

(Eingegangen am 15. April 1950.)

Beim Permanganat-Abbau von mit Diazomethan methyliertem Fichtenholz entsteht neben Veratrum säure auch Isohemipinsäure. Das Abbaubild wird mit demjenigen von methyliertem Salzsäurelignin verglichen.

In einer vorangehenden Mitteilung¹⁾ berichtete ich, daß bei der Permanganat-Oxydation von methyliertem Salzsäurelignin entgegen der Angabe von K. Freudenberg, F. Sohns und A. Janson²⁾ nicht nur Veratrum säure (I),

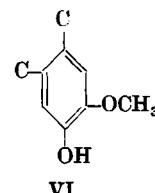
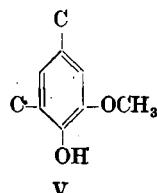
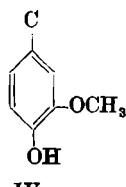


sondern auch Isohemipinsäure (II) und Metahemipinsäure (III) neben Bernsteinsäure und weiteren, noch nicht vollständig aufgeklärten Abbauprodukten entstehen. Damit war erwiesen, daß sich die Phenolhydroxyle des Salzsäure-

¹⁾ Acta Chem. Scand. 4 [1950], im Druck. ²⁾ A. 518, 62 [1935].

lignins ebenso wie diejenigen des Alkohollignins³⁾ mindestens auf die drei phenolischen Gruppen IV–VI verteilen, von welchen IV die häufigere sein dürfte.

Da bei der Oxydation von methyliertem Fichtenholz bisher ebenfalls nur Veratrumäure isoliert worden war⁴⁾, erschien es notwendig, nachzuprüfen, ob das Holz bzw. das native Lignin außer der nachgewiesenen Gruppierung IV nicht doch auch die Gruppierungen V und VI enthält. Es wurde daher ein weder sauer noch alkalisch vorbehandeltes, nur mit Diazomethan methyliertes



Fichtenholz mit Permanganat abgebaut, wobei neben Veratrumäure jetzt auch noch Isohemipinsäure isoliert werden konnte. An weiteren Abbauproducten wurde bis jetzt noch Bernsteinsäure identifiziert, während Metahemipinsäure nicht nachgewiesen werden konnte. Die Gegenüberstellung der Ausbeuten an I–III aus methyliertem Holz (bezogen auf Lignin) bzw. methyliertem Salzsäurelignin in der folgenden Tafel zeigt, daß aus dem erstgenannten mehr Veratrumäure, weniger Isohemipinsäure und keine Metahemipinsäure entsteht:

Ausgangsmaterial	Ausbeute (Gewichtsproz.) an		
	I	II	III
Methyliertes Fichtenholz	4.9	0.9	nicht gefunden
„ Salzsäurelignin	2.9	1.9	1.3

Durch die Isolierung von Isohemipinsäure aus methyliertem Holz ist erwiesen, daß die Gruppierung V bereits im nativen Lignin vorhanden ist und daß sie nicht erst bei der Isolierung des Lignins durch Freilegung einer im Holz (z. B. durch einen Kohlenhydratrest) abgedeckten Phenolgruppe oder durch Aufspaltung eines sauerstoffhaltigen Ringes oder auch durch irgend-einen Kondensationsvorgang entsteht. Dieser Nachweis bekräftigt meine kürzlich ausgesprochene Vermutung¹⁾, daß die Bildung des Lignins nicht nur als eine von gelegentlichen Kondensationen gefolgte Verätherung von Guajacylpropan-Einheiten zu betrachten ist⁵⁾, sondern daß – mindestens teilweise – zuerst eine Kondensation dieser Einheiten stattfindet. Ob man aus der höheren Isohemipinsäureausbeute bei der Oxydation des methylierten Lignins darauf schließen darf, daß bei der Isolierung des Salzsäurelignins zusätzliche Gruppierungen V entstehen, ist fraglich. Die Ursache für diese Ausbeuteschwank-

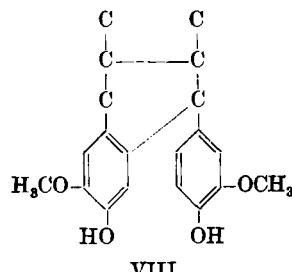
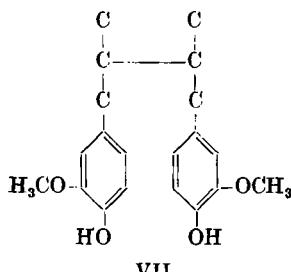
³⁾ H. Richtzenhain, Acta Chem. Scand. 4, 206 [1950].

⁴⁾ E. Ungar, Dissertat. Zürich 1914.

⁵⁾ K. Freudenberg, M. Meister u. E. Flickinger, B. 70, 501 [1937].

kung kann auch darin zu suchen sein, daß für die Oxydation des methylierten Holzes erheblich mehr Kaliumpermanganat angewandt werden muß, wodurch eine stärkere Zerstörung der Abbauprodukte möglich ist. Auch eine nicht ganz vollständige Methylierung der Phenolgruppen im Holz – besonders der von zwei Substituenten flankierten Phenolgruppe in V – durch das Diazomethan würde eine Verminderung der Ausbeute bewirken.

Dagegen scheint die höhere Ausbeute an Veratrumsäure und das Fehlen der Metahemipinsäure beim Abbau des methylierten Holzes auf einen strukturellen Unterschied zwischen nativem und isoliertem Lignin hinzudeuten. Dieser könnte dadurch zustandekommen, daß bei der Isolierung des Lignins aus Gruppierungen IV durch eine Kondensation in der 6-Stellung unter der Einwirkung der Säure Gruppierungen VI gebildet werden. Es liegt nun nahe, eine solche Reaktion als ein Analogon des in der Lignanreihe stattfindenden Übergangs von Olivil bzw. Lariciresinol in Isoolivil⁶⁾ bzw. Isolariciresinol⁷⁾ anzusehen, welcher schematisch durch die Umwandlung des Kohlenstoffgerüsts VII in VIII dargestellt wird. Die Oxydation von VII würde nach der Methylierung 2 Mol. Veratrumsäure liefern, während aus VIII sowohl Veratrumsäure wie auch Metahemipinsäure – zusammen jedoch höchstens 1 Mol. – entstehen



kann. Das zusätzliche Auftreten von Metahemipinsäure und die entsprechende Verminderung der Veratrumsäureausbeute bei der Oxydation von methyliertem Salzsäurelignin wird also zwanglos erklärt, wenn man im nativen Lignin Lignangruppierungen VII annimmt, welche durch die Säurewirkung in VIII übergehen. Selbstverständlich muß hervorgehoben werden, daß diese Annahme nicht die einzige mögliche Erklärung für die obigen Abbaugergebnisse ist. Sie ist vorerst nur als eine Arbeitshypothese zu betrachten, welche weiterer Prüfung bedarf.

Beschreibung der Versuche.

Zu einer im Wasserbad auf 90–95° erwärmten Suspension von 55 g mit Diazomethan methyliertem Fichtenholzmehl (12.7% OCH₃, 95.5% Trockensubstanz) in 900 ccm Wasser gibt man unter gutem Rühren fein gepulvertes Kaliumpermanganat in Anteilen von 5 g. Jedesmal nach Verschwinden der Permanganatfarbe stellt man das pH der Mischung durch Zugabe von verd. Schwefelsäure auf etwa 7 ein. Nach Zugabe von 70 Anteilen

⁶⁾ B. L. Vanzetti, Monatsh. Chem. **52**, 163 [1929], Atti R. Acad. Lincei (Roma), Rend. [6] **19**, 421 [1934]; B. L. Vanzetti u. P. Dreyfuss, Gazz. chim. Ital. **64**, 381 [1934], **68**, 87 [1938], Atti. R. Acad. Lincei (Roma), Rend. [6] **25**, 133 [1937].

⁷⁾ R. D. Haworth u. W. Kelly, Journ. chem. Soc. London **1937**, 384, 1645.

ist die Farbe etwa 5 Min. beständig. Zwei solche Ansätze werden vereinigt. Das Mangandioxyd wird abgetrennt und mit heißem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden nach Einengen mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ohne Rücksicht auf eine hierbei entstehende Fällung erschöpfend mit Äther extrahiert. Die extrahierten Säuren (6.45 g) werden mit Diazomethan verestert und die Ester destilliert. Man erhält bis $125^{\circ}/13$ Torr 0.4 g Vorlauf, der hauptsächlich aus Bernsteinsäureester besteht, dann bis $194^{\circ}/0.01$ Torr 3.56 g eines dickflüssigen Estergemisches. Dieses wird mit 4 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methanol verseift. Nach Entfernung des Methanols wird der Rückstand in Wasser gelöst und mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei eine Fällung von 1.75 g entsteht. Von dieser Fällung erweisen sich 1.45 g als I (benzollöslich, Schmp. und Misch-Schmp. 181°), 0.26 g als II (benzolunlöslich, Schmp. und Misch-Schmp. 251° ; Dimethylester: Schmp. und Misch-Schmp. 58°). Unter den aus der Lösung wieder extrahierten Säuren, welche noch nicht aufgeklärt sind, wurde keine Metahemipinsäure gefunden.

86. Hans L. Hoyer: Über das Camphan-2-spiro-hydantoin*).

[Aus dem Campherlaboratorium der Lech-Chemie Gerstbofen,
U.S.-Administration.]

(Eingegangen am 19. 4. 1950.)

Synthetischer *d,l*-Campher und natürlicher *d*-Campher wurden in die Camphan-2-spiro-hydantoin übergeführt; die Verbindung aus natürlichem *d*-Campher konnte in 2 stereoisomere Formen zerlegt werden.

Herstellung und Konstitution.

Als wir nach dem Verfahren von H. Bergs¹⁾ unter den im Versuchsteil der vorliegenden Arbeit angegebenen Bedingungen auf synthetischen *d,l*-Campher (I)²⁾ Blausäure, Ammoniak und Kohlendioxyd einwirken ließen, erhielten wir das *d,l*-Camphan-2-spiro-hydantoin (II) vom Schmp. 265° ³⁾, welches das normale Verhalten eines in 5-Stellung substituierten Hydantоins zeigte.

So läßt es sich zu einer Monoacetyl-Verbindung acetylieren und liefert mit Formaldehyd eine Monomethylol-Verbindung.

Gegen Oxydationsmittel erweist sich das *d,l*-Camphan-2-spiro-hydantoin als ungewöhnlich stabil. Mit heißer konzentrierter Salpetersäure bildet es ein Nitrat.

Das *d,l*-Camphan-2-spiro-hydantoin löst sich in wäßrigen Alkalihydroxyden und in Natriumcarbonat-Lösung. Bei energischer Einwirkung von Alkalien erfolgt Aufspaltung des Hydantoinringes unter Bildung von *d,l*-2-Amino-cam-

*) Eine Mitteil. von M. Tiffeneau, B. Tchoubar u. Saïas-Lambert, Bull. Soc. chim. France Mém. [5] 14, 445 [1947] (C., Verlag Chemie, 1947 II, 321), nach der es ihnen nicht gelungen ist, aus Campher nach Bergs das Camphan-2-spiro-hydantoin herzustellen, veranlaßt uns, über unsere eigenen erfolgreichen Versuche zu berichten.

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 566094 (C. 1938 I, 1018).

²⁾ Wir benutzen für die Darstellung des Terpenteiles in den Formelbildern der Übersichtlichkeit halber das vereinfachte Formelschema, wie es auch von R. Cornubert (Le Camphre et ses Dérivés, Masson et Cie., Editeurs Paris 1933) angewandt wird.

³⁾ Alle angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.