

## 11. Karl Freudenberg und Günther Wilke: Modelle zur Chemie des Lignins, insbesondere der Formaldehyd abspaltenden Gruppen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg]

(Eingegangen am 2. November 1951)

Im 2,3-Diphenyl-propandiol-(1,3) wurde eine Substanz gefunden, die mit heißer 28-proz. Schwefelsäure 71% d. Th. an Formaldehyd abspaltet. Verschiedene Gründe sprechen für ihre Beziehung zum Lignin. Natürliches Lignin spaltet weniger Formaldehyd ab als daraus hergestelltes Cuproxamlignin. Natürliches und künstliches Lignin stimmen in der Menge (1,5–2%) des abspaltbaren Formaldehyds überein. Als Modell für das Lignin (oder einen Teil seiner Bausteine) wurde der substituierte Phenoxy-zimtalkohol XVI synthetisiert.

### 1.) Modellsubstanzen für die Entstehung des Formaldehyds

Ein erheblicher Teil des im Lignin festgestellten Hydroxyls<sup>1)</sup> ist primär und gehört Oxymethylgruppen an<sup>2)</sup>. Bekanntlich spaltet Lignin beim Kochen mit starken Mineralsäuren 2–3% Formaldehyd ab<sup>3)</sup>. Die anfängliche Meinung, daß er aromatischen Methylendioxygruppen entstamme, mußte zugunsten von Oxymethylgruppen oder ihren Äthern aufgegeben werden. Unter zahlreichen Modellsubstanzen, die auf ihre Fähigkeit untersucht wurden<sup>4)</sup>, mit Mineralsäuren Formaldehyd abzuspalten, stand das Oxymethylbenzoin (3-Oxo-2,3-diphenyl-propandiol-(1,2), VII) an vorderer Stelle; die Ausbeute betrug 25% der theoretisch möglichen. Diese Substanz kommt den im Lignin möglichen Kombinationen einigermaßen nahe. Aber neuerdings ist tertiäres Hydroxyl im Lignin, in nennenswertem Betrage wenigstens, unwahrscheinlich geworden, und auch eine Ketogruppe dürfte nur in sehr geringem Umfange vorkommen.

Die genannte Substanz ist ein Diphenyl-propan-Derivat; Monophenyl-propanole sind zur Abspaltung von Formaldehyd weniger bereit. Unter diesen spaltete 3,4-Dimethoxy-phenyl-3-oxo-propanol-(1) (II) 7% und 3-Phenyl-propantriol-(1,2,3) (III) 15% der theoret. Menge Formaldehyd ab.

In der folgenden Übersicht sind diese 3 Substanzen zusammen mit 7 weiteren, die neu untersucht wurden, aufgeführt.

Auch das Acetat von X verhält sich entsprechend.

Es ist beachtenswert, daß weder IV noch IX in Oxymethylstilben übergehen; jede dieser Substanzen liefert ein anderes Reaktionsprodukt, von denen das Phenylinden aus V hervorgehoben sei.

Der Vergleich von IX und X ergibt, daß die Methylierung des primären Carbinols die Abspaltung als Formaldehyd nicht hindert.

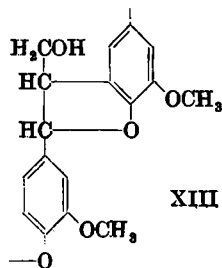
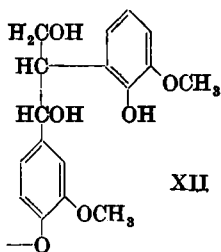
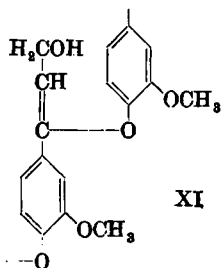
<sup>1)</sup> H. Pringsheim u. H. Magnus, *Ztschr. physiol. Chem.* **105**, 179 [1919]; E. Heuser u. W. Ackermann, *Cellulose-Chem.* **5**, 13, [1924]; K. Freudenberg u. H. Hess, *A.* **448**, 121 [1926]. <sup>2)</sup> K. Freudenberg u. G. Dietrich, *A.* **563**, 152 [1948].

<sup>3)</sup> a) K. Freudenberg u. M. Harder, *B.* **60**, 581 [1927]; b) K. Freudenberg u. L. Markert, *B.* **61**, 1760 [1928]; c) K. Freudenberg u. Mitarbb., *B.* **69**, 1415 [1936]; d) *B.* **71**, 1810 [1938]. <sup>4)</sup> K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, *B.* **80**, 149 [1947].

Tafel. Abspaltung von Formaldehyd

Substanz	Formel	CH <sub>2</sub> O, % d. Th.	Reaktions- produkt
a) Phenylpropan-Reihe			
α-Phenoxy-zimtalkohol . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):CH·CH <sub>2</sub> OH (I)	Spuren	Vinyl-phenyl- keton
3,4-Dimethoxy-phenyl-3-oxo- propanol-(1) . . . . .	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> OH (II)	7 <sup>a</sup> )	
3-Phenyl-propantriol-(1.2.3) . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CHOH·CHOH·CH <sub>2</sub> OH (III)	15.5 <sup>a</sup> )	
b) 2,3-Diphenyl-propan- Reihe			
2,3-Diphenyl-propandiol-(1.2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{·C(OH)·CH}_2\text{·C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (IV)	0	2,3-Diphenyl- propionaldehyd
Acetoxymethyl-stilben . . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O·COCH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{·C·CH·C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (V)	0	2-Phenyl-inden
1-Methoxy-3-oxo-2,3-diphenyl- propan . . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{·OCH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{·CH·CO·C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (VI)	21	
3-Oxo-2,3-diphenyl-propan- diol-(1.2) . . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{·C(OH)·CO·C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (VII)	25 <sup>a</sup> )	Stilben
2,3-Diphenyl-propantriol- (1.2.3) . . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{·C(OH)·CHOH·C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (VIII)	30	
2,3-Diphenyl-propandiol-(1.3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{·CH·CHOH·C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (IX)	71	
1-Methoxy-2,3-diphenyl-pro- panol-(3) . . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{·CH·CHOH·C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (X)	68	

Die Beispiele I–III entsprechen endständigen Gruppen im Lignin oder solchen, die ohne Kondensation in offenen Ätherketten vorliegen, wie z. B. die im Lignin möglicherweise unmittelbar oder als Umwandlungsprodukt vorliegende Gruppierung XI. Die Beispiele IV–X entsprechen den viel diskutierten kondensierten Systemen des Lignins, wie z. B. XII und XIII, deren



vereinfachtes Modell IX ist, also dasjenige, das am leichtesten Formaldehyd abzuspalten vermag. Bezüglich der Neigung, Formaldehyd zu bilden, dürfte zwischen XII und XIII kein wesentlicher Unterschied bestehen. Gerade solche Systeme sind im Lignin wahrscheinlich, wobei wiederum unerörtert bleiben soll, wie weit sie ursprünglich sind oder durch Sekundärreaktionen entstehen.

Als Ergebnis dieser Versuche kann festgestellt werden: wenn die Systeme XII oder XIII im Lignin vorkommen, sollten sie Formaldehyd abspalten; XII und XIII gewinnen daher als Ligninbausteine an Bedeutung. Die letzte Spalte der vorstehenden Tafel scheint darauf hinzuweisen, daß Formaldehyd dann leichter abgespalten wird, wenn das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf flüchtig ist. Das kann beim Lignin nicht vorkommen und es ist möglich, daß aus einem solchen Grunde die Abspaltung des Formaldehyds aus dem Lignin weniger günstig verläuft.

## 2.) Formaldehyd aus natürlichem und künstlichem Lignin

Aus dem Cuproxamlignin der Fichte lassen sich gegen 3% Formaldehyd gewinnen<sup>5c</sup>). In einem Fall, in dem das Holz mit Natronlauge und Ameisensäure vorbehandelt war, stieg die Ausbeute an Formaldehyd aus dem daraus isolierten Cuproxamlignin bis auf 3.8%<sup>3d</sup>). Aus Holz, das mit kalter Natronlauge vorextrahiert war, wurde ein Salzsäurelignin gewonnen, das 2.5% Formaldehyd ergab<sup>3c</sup>). Gewöhnliches Salzsäurelignin liefert etwa 2% Formaldehyd.

Das Dehydrierungspolymerisat aus Coniferylalkohol bleibt hinter diesen Werten zurück (1.5–1.7%), auch wenn es vorher durch Kochen mit verdünnter Säure unlöslich gemacht und damit dem Cuproxamlignin angeglichen war. Ligninpräparate, die in geringer Menge aus Holz bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert sind, liefern ähnliche Mengen Formaldehyd (mit Pyridin extrahiert 2–2.2%, mit Methanol 1.8–2.0%, mit Aceton 1.4%); auch Lignin, das in reichlichen Mengen bei der Extraktion (20°) des Holzes mit Dioxan + 1% Chlorwasserstoff anfällt<sup>5</sup>), ergibt durchschnittlich 1.6% Formaldehyd. Es liegen keine Anzeichen dafür vor, daß im Fichtenholz Ligninanteile vorkommen, die mehr Formaldehyd abspalten.

Demnach stimmt das künstliche Lignin mit dem bei tiefer Temperatur aus dem Holze extrahierten natürlichen gut überein, während Cuproxamlignin einen größeren Betrag an Formaldehyd liefert. Diese Wahrnehmung ließ uns vermuten, daß das natürliche Lignin bei der Verarbeitung auf Cuproxamlignin, sei es durch das alkalische Medium, sei es durch das Kupferoxyd eine Veränderung erleidet, die mit einer Erhöhung des abspaltbaren Formaldehyds verbunden ist. Wenn dies zutrifft, so muß sowohl künstliches wie durch kalte Extraktion bereitetes natürliches Lignin mehr Formaldehyd liefern, wenn es derselben Vorbehandlung wie Cuproxamlignin unterworfen wird.

Diese Vermutung ist an einem natürlichen, mit Dioxan-Salzsäure extrahierten Präparat bestätigt worden. Es wurde in Acetonlösung auf Filterpapier aufgebracht und alsdann wie Holz auf Cuproxamlignin verarbeitet. Der abspaltbare Formaldehyd betrug vorher 1.5%, nachher 2.4%.

Die geschilderten Erscheinungen können etwa folgendermaßen gedeutet werden: Etwa 13% der Einheiten des natürlichen Lignins können in Anordnungen vorliegen, die wie XII oder XIII 70% Formaldehyd liefern. Weitere Einheiten werden durch Kupferoxydammoniak in Formaldehyd

<sup>5</sup>) W. Stumpf u. K. Freudenberg, *Angew. Chem.* **62**, 537 [1950].

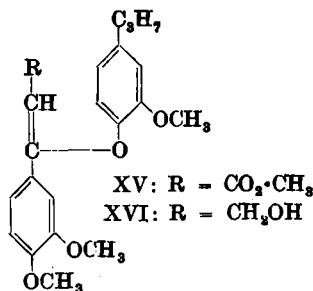
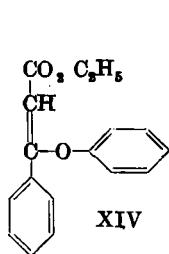
liefernde Anordnungen übergeführt. Daß durch Oxydation der absplittbare Formaldehyd vermehrt wird, haben W. Fuchs und O. Horn<sup>6)</sup> früher festgestellt.

Zur Kennzeichnung der Formaldehyd liefernden Gruppe mag noch dienen, daß sie durch heiße organische Lösungsmittel, die Mineralsäure enthalten, rasch verschwindet. Teils wird der Formaldehyd in Gestalt von Acetalen wiedergefunden, teils wird die Gruppe, vermutlich durch Kondensation, so verändert, daß sie keinen Formaldehyd mehr absplittet<sup>4,7)</sup>. Auch Alkali wirkt in diesem Sinne<sup>8,9)</sup>.

### 3.) Synthesen im Zusammenhang mit dem Lignin

Die Gruppierung XI erfüllt viele Bedingungen, die an eine leicht verwandelbare Komponente des Lignins und eine der ersten Stufen der Ligninbildung zu stellen sind: sie ist sowohl auf die Coniferin- wie Sinapinreihe anwendbar, sie enthält Phenoläthergruppen und primäres Carbinol. Sie ist weiterer Kondensation fähig und dürfte wie das genuine Lignin sehr labil sein. Das Hydrat dieser Anordnung ist deshalb als Ligninkomponente auch von H. Erdtman erwogen worden<sup>10)</sup>; es besitzt wegen des erhöhten Hydroxylgehalts und Fehlens der Doppelbindung noch Vorzüge vor XI.

Von mit XI verwandten Verbindungen wurde zunächst der  $\alpha$ -Phenoxy-zimtalkohol (I) synthetisiert. S. Ruhemann und F. Beddow haben Natriumphenolat an Phenylpropioisäureester angelagert<sup>11)</sup>. Sie haben einen Phenoxyzimtsäureester XIV vom Schmp. 73–74° erhalten. Beim Nacharbeiten erhielten wir diesen und außerdem eine zweite Form, die bei 51° schmilzt. Das



Gemisch dieser vermutlich stereoisomeren Formen haben wir mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Um die Spaltung der Ätherbindung nach Möglichkeit zu unterdrücken, wurde schließlich bei –70 bis –80° gearbeitet. Der  $\alpha$ -Phenoxy-zimtalkohol (I) kristallisiert in 1–2 cm langen Nadeln und schmilzt bei 65–66°. Ein offenbar stereomerer Anteil blieb ölig. Bei der Destillation polymerisiert sich der weitaus größere Teil.

<sup>6)</sup> B. 62, 2647 [1929].    <sup>7)</sup> K. Freudenberg u. L. Acker, B. 74, 1400 [1941].

<sup>8)</sup> M. Phillips u. M. J. Goos, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 3374 [1932].

<sup>9)</sup> K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, B. 75, 857 [1942].

<sup>10)</sup> Tappi 32, 71 [1949]. M. T. Bogert u. J. K. Marcus, Journ. Amer. chem. Soc. 41, 83 [1919], finden bei der Verseifung des Esters zwei isomere Säuren.

<sup>11)</sup> Journ. chem. Soc. London 77, 984, 1119, 1179 [1900].

In der entsprechenden Weise wurde aus Dimethoxy-phenylpropionsäuremethylester und Hydroeugenol der  $\beta$ -[2-Methoxy-4-propyl-phenoxy]-3.4-dimethoxy-zimtsäuremethylester (XV) hergestellt. Er ist ein destillierbares Öl, aus dem sich eine geringe Menge in Kristallen vom Schmp. 71–72° abscheidet. Bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  wird ein kleiner Teil in Dimethoxyzimtalkohol und Hydroeugenol gespalten. Die Hauptmenge ist der ölige  $\alpha$ -[2-Methoxy-4-propyl-phenoxy]-3.4-dimethoxy-zimtalkohol (XVI). Er liefert ein Phenylurethan, das in feinen verfilzten Nadeln kristallisiert und bei 110–111° schmilzt.

Über die Untersuchung dieses Alkohols wird später berichtet.

### Beschreibung der Versuche

2.3-Diphenyl-propandiol-(1.2) (IV): Mme. Ramart-Lucas und M. F. Legaigneur-Salmon<sup>12)</sup> geben als Schmp. 73° an, die Analyse ist ungenau. Wir fanden den Schmp. 77–78° (aus Ligroin).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (228.3) Ber. C 78.91 H 7.06 Gef. C 78.71 H 6.80

Monobenzoat: Schmp. 94–95°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (332.4) Ber. C 79.49 H 6.07 Gef. C 79.53 H 6.32

Der bei der Zersetzung übergehende 2.3-Diphenyl-propionaldehyd wurde als Semicarbazon und Dinitrophenylhydrazon identifiziert.

Acetoxymethyl-stilben (V): Es wurde analog dem Methylstilben<sup>13)</sup> dargestellt. 10 g 2.3-Diphenyl-propandiol-(1.2) (IV) werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 10 ccm Acetylchlorid 9 Stdn. auf 150° erhitzt. Man gießt in Wasser, äthert aus, wäscht mit Wasser und Hydrogencarbonat-Lösung und destilliert den Ätherrückstand zweimal. Öl vom Sdp.<sub>0.4</sub> 167–169°; Ausb. 7 g (64% d.Th.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (252.3) Ber. C 80.92 H 6.39 Gef. C 80.05 H 6.56

Das bei der Zersetzung entstehende 2-Phenyl-inden wurde durch Analyse und Schmelzpunkt identifiziert.

Weil die Analyse des Acetats unbefriedigend ist, wurde der

Azobenzol-carbonsäureester hergestellt: 0.2 g Acetat V werden nach Zemplén verseift. Das rohe Oxymethylstilben wird mit *p*-Azobenzol-carbonsäurechlorid in Pyridin umgesetzt. Aus Chloroform kristallisiert eine kleine Menge Azobenzol-carbonsäure aus. Die Chloroformlösung wird über Aluminiumoxyd filtriert, dabei werden Reste der Säure adsorbiert. Das Eluat wird eingedampft und der Rückstand mit sehr wenig Methanol angerührt. Kristalle vom Schmp. 103–104°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$  (418.5) Ber. C 80.47 H 5.29 N 6.69 Gef. C 80.60 H 5.56 N 6.78

1-Methoxy-3-oxo-2.3-diphenyl-propan (VI): In einem Schliffkolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden 5 g Desoxybenzoin und 3 g Natriumamid in 100 ccm Äther 7 Stdn. im Wasserstoffstrom gekocht. Mit Aufhören der Ammoniak-Entwicklung wird die anfänglich orange gefärbte Flüssigkeit hellgelb. In einer Saugflasche löst man 4 ccm Chlormethyläther in 20 ccm gekühltem Äther. In diese Lösung saugt man die Lösung des Desoxybenzoin-natriums durch eine leicht angewärmte Nutsche. Nach 2 Stdn. wird die mit Natriumchlorid verunreinigte Lösung in Wasser gegossen und der Äther so lange mit stark verd. Salzsäure gewaschen, bis die Reaktion auf Formaldehyd nach S. B. Schryver<sup>14)</sup> nur noch schwach ausfällt. Zuletzt wird mit Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Der ölige Rückstand siedet bei der zweiten Destillation bei 126–127° (0.1 Torr); Ausb. 4 g (65.5% d.Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71  $\text{OCH}_3$  12.91 Gef. C 80.65 H 6.74  $\text{OCH}_3$  12.69

<sup>12)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 51, 1069 [1932]. <sup>13)</sup> H. Ley, B. 50, 249 [1917].

<sup>14)</sup> Phenylhydrazin-Kaliumferricyanid: Proc. Royal Soc. London [B] 82, 226 [1909] (C 1910 I, 1366); weiteres s. unten.

2.3-Diphenyl-propantriol-(1.2.3) (VIII): 2 g Oxymethylbenzoin<sup>15</sup>) werden in Methanol mit Raney-Nickel hydriert. Das zähe Öl kristallisiert nach wochenlangem Stehen unter Petroläther teilweise (2 Racemate).

Dibenzoat: Das Rohprodukt (2 g) wird mit 10 ccm Pyridin und 2.3 g Benzoylchlorid umgesetzt. Beim Eindampfen der Chloroformlösung scheiden sich feine weiße Nadeln ab, die aus Propanol umkristallisiert werden. Schmp. 191–192°; Ausb. sehr gut.

$C_{29}H_{24}O_6$  (452.5) Ber. C 76.97 H 5.30 Gef. C 77.13 H 5.45

2.3-Diphenyl-propan diol-(1.3) (IX): 2 g Oxymethylen-desoxybenzoin<sup>16</sup>) werden mit Raney-Nickel in Methanol hydriert. Nach zweimaliger Kristallisation aus Benzin schmilzt die Substanz bei 106–107°.

$C_{15}H_{16}O_2$  (228.3) Ber. C 78.91 H 7.06 Gef. C 78.94 H 6.92

1-Methoxy-2.3-diphenyl-propanol-(3) (X): 1 g 1-Methoxy-3-oxo-2.3-diphenyl-propan (VI) wird in Methanol mit Raney-Nickel hydriert. Kristalle vom Schmp. 64.5–66° nach mehrmaliger Umkristallisation aus Petroläther. Ein Teil bleibt ölig in Lösung (2 Racemate).

$C_{16}H_{18}O_2$  (242.3) Ber. C 79.31 H 7.49 Gef. C 79.40 H 7.43

Das Acetat wurde aus dem krist. Anteil mit Acetylchlorid in Pyridin bereitet; Schmp. 80–81° aus Methanol.

$C_{17}H_{20}O_3$  (284.3) Ber. C 76.03 H 7.09 Gef. C 76.16 H 7.27

Das Acetat des flüssigen Methyläthers ließ sich nicht zur Kristallisation bringen.

Phenoxyzimtsäureäthylester (1-Carbäthoxy-2-phenoxy-2-phenyl-äthylén; XIV): Das Rohprodukt<sup>11</sup>) destillierte bei 145–148° (0.02–0.05 Torr); Ausb. 70%. Aus Petroläther kristallisierte zuerst der bekannte Ester vom Schmp. 73–74°, danach im Laufe mehrerer Tage die zweite Form vom Schmp. 51°. Der strukturisomere Phenoxyzimtsäure-äthylester (1-Carbäthoxy-1-phenoxy-2-phenyl-äthylén)<sup>17</sup>) schmilzt bei 48.5°.

$C_{17}H_{18}O_3$  (268.3) Ber. C 76.11 H 5.97

Subst. vom Schmp. 51°: Gef. C 76.15 H 6.06

$\alpha$ -Phenoxy-zimtalkohol (I): 11.6 g Phenoxyzimtsäureester (XIV, Öl) werden in 200 ccm Äther gelöst und auf –70 bis –80° abgekühlt. Unter Durchleiten von Stickstoff und Rühren werden 40 ccm Äther, die 0.82 g Lithiumaluminiumhydrid enthalten (0.5 Mol), rasch zugegeben. Die Ätherlösung des  $LiAlH_4$  wird vorher volumetrisch auf ihren Gehalt geprüft. Es entsteht eine Trübung durch ein ausgefallenes Öl. Man läßt innerhalb von 3–4 Stdn. auf 20° erwärmen. Das Öl ist das Alkoholat des Phenoxyzimtalkohols. Äther und Öl werden getrennt verarbeitet. Im Äther befindet sich wenig unveränderter Ester. Das Öl wird unter Äther mit verd. Schwefelsäure zersetzt, die Ätherlösung mit verd. Säure, verd. Lauge (Entfernung des Phenols) und Wasser gewaschen und getrocknet. Im Ätherrückstand (8.8 g) befinden sich noch ungefähr 0.5 g Zimtalkohol. Die 8.8 g werden in sehr wenig Chloroform gelöst und mit Petroläther überschichtet. Der Phenoxyzimtalkohol kristallisiert langsam in langen Nadeln aus und schmilzt bei 65 bis 66°. Ausb. nach Aufarbeitung der Mutterlauge 2–3 g. Der Rest bleibt ölig (cis-trans-Isomerie).

$C_{15}H_{14}O_2$  (226.3) Ber. C 79.62 H 6.24 Gef. C 79.65 H 6.57 (Kristalle)

Bei der Zersetzung mit heißer 28-proz. Schwefelsäure entsteht Vinyl-phenyl-keton, das durch das Phenylhydrazon identifiziert wurde.

3.4-Dimethoxy-phenyl-propionsäuremethylester: Dimethoxy-phenylpropionsäure wurde nach J. D. Fulton und R. Robinson<sup>18</sup>) hergestellt. 37 g werden in 150 ccm Methanol mit 7.5 g Natriumhydroxyd in Methanol versetzt. Ein Teil des Salzes fällt aus. Nach Zugabe von 24 g Dimethylsulfat wird 1 Stde. gekocht, nach Erkalten in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit Hydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und zur Zerstörung noch vorhandenen Dimethylsulfats mit je

<sup>15</sup>) H. Kusun, B. 68, 2171 [1935].

<sup>16</sup>) W. Wislicenus u. A. Ruthing, A. 379, 230 [1911].

<sup>17</sup>) R. Stoermer u. O. Kippe, B. 88, 1956 [1905].

<sup>18</sup>) Journ. chem. Soc. London 1933, 1463.

5 ccm Pyridin und Wasser 1 Stde. geschüttelt. Dann wird mit verd. Schwefelsäure, Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Der Ester kann dabei teilweise auskristallisieren. Der Äther wird eingedampft und der Rückstand aus Methanol + Wasser umkristallisiert. Ansb. 25.5 g (64.5% d.Th.); Schmp. 81–82°. Derbe, gebüschelte Nadeln. Aus der Hydrogencarbonat-Lösung werden 9 g Säure zurückgewonnen.

$C_{12}H_{12}O_4$  (220.2) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.31 H 5.73

β-[2-Methoxy-4-propyl-phenoxy]-3,4-dimethoxy-zimtsäuremethylester (XV): Zur Bereitung des Natriumsalzes des Dihydroeugenols (Cörlignol) werden 2.35 g Natrium in 50 ccm absol. Methanol gelöst. Nach Zugabe von 17 g Dihydroeugenol wird eingedampft, zuletzt i. Vak. bei 100°. Hierzu wird bei 100° eine Lösung von 22.5 g öligem, vorstehend beschriebenem Ester in 50 ccm Toluol und weiteren 17 g Dihydroeugenol gegeben. Die Mischung bleibt 5 Stdn. bei 100° stehen, wobei sie sich verflüssigt und fast schwarz färbt. Man schüttelt mit Äther und verd. Schwefelsäure durch, bis alles aufgenommen ist. Mit verd. Natronlauge wird der Überschuss an Dihydroeugenol entfernt. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand liefert bei der Destillation (0.01–0.05 Torr) zuerst wenig unveränderten Ester, dann bei 202–204° das Kondensationsprodukt; Ausb. 23 g = 58% d. Theorie.

$C_{22}H_{26}O_6$  (386.5) Ber. C 68.38 H 6.78  $OCH_3$  32.12 Gef. C 68.24 H 6.99  $OCH_3$  32.19

Das ölige Produkt wurde mit 10 ccm Methanol vermischt. Im Eisschrank kristallisierten im Lauf von 3 Tagen 4 g derbe, farblose Prismen vom Schmp. 70–71°. Die Zusammensetzung ist dieselbe.

Gef. C 68.22 H 7.06  $OCH_3$  32.32

α-[2-Methoxy-4-propyl-phenoxy]-3,4-dimethoxy-zimtalkohol (XVI): Zu der auf –70 bis –80° gekühlten Lösung von 12 g des öligen Esters XV in 100 ccm Äther läßt man unter kräftigem Rühren 53 ccm Äther zulaufen, der 0.592 g  $LiAlH_4$  enthält. Sofort fällt eine farblose Verbindung aus. Innerhalb von 3 Stdn. läßt man die Masse auf 20° sich erwärmen, saugt das Alkoholat rasch ab, wäscht mit absol. Äther nach und entfernt den Rest des Äthers i. Vak.; Ausb. 11 g. Die Verbindung wird unter Äther mit verd. Schwefelsäure zerlegt, die Ätherlösung mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. In dem hinterbleibenden, fast farblosen Öl (9 g) dürften etwa 0.5 g Dimethoxyzimtalkohol vorhanden sein, denn in dem alkal. Auszug befinden sich 0.5 g Dihydroeugenol. Beide sind durch Ätherspaltung aus dem Reaktionsprodukt entstanden.

Phenylurethan: 0.3 g werden mit Petroläther überschichtet und mit einem Überschuß an Phenylisocyanat versetzt. Das Öl geht z.Tl. in Lösung. Eine Spur metallisches Natrium wird als Katalysator zugesetzt. Über Nacht bildet sich ein flockiges Reaktionsprodukt, das mit Petroläther gewaschen und mehrmals aus Methanol umkristallisiert wird. Verfilzte Nadelchen vom Schmp. 110–111°.

$C_{28}H_{31}O_6N$  (477.8) Ber. C 70.37 H 6.60 N 2.93  $OCH_3$  19.48

Gef. C 70.39 H 6.69 N 3.11  $OCH_3$  19.49

#### Bestimmung des aus den Modellsubstanzen abspaltbaren Formaldehyds

Da mit der 28-proz. Schwefelsäure häufig flüchtige Reaktionsprodukte entstehen, wurde der Formaldehyd colorimetrisch nach C. E. Bricker und W. A. Vail<sup>19)</sup> bestimmt.

In 6 kleine, etwa 8 ccm fassende Reagensgläser (lichte Weite 1.5 cm) werden je 100 ± 10 mg Chromotropsäure (Dioxynaphthalin-disulfonsäure) eingewogen. Aus dem auf 500–1000 ccm aufgefüllten Destillat werden in 3 der Gläser je 0.5–1 ccm mit maximal 100-γ Formaldehyd eingefüllt, die mit Wasser genau auf 1 ccm gebracht werden. Dasselbe geschieht mit der Vergleichslösung in den 3 anderen Gläsern. Jetzt wird im Ölbad von 140° eingedampft und noch 5 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Die herausgenommenen Gläser werden je mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, 30 Min. auf 100° gehalten, mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt und im Photometer mit einem Filter von 570 mμ

<sup>19)</sup> Anal. Chem. 22, 720 [1950].

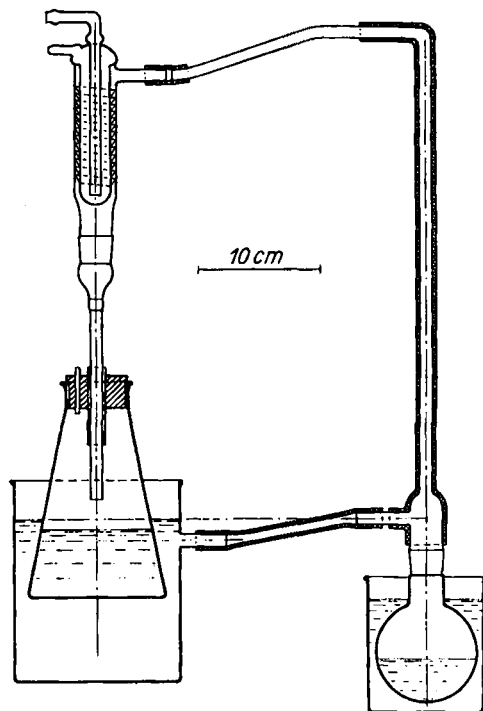
ausgemessen. Die Arbeitsweise mit verschiedenen Konzentrationen und Vergleichslösungen hat sich als notwendig erwiesen, da bei aufeinanderfolgenden Bestimmungen Unterschiede in der absol. Extinktion auftreten, so daß die Verwendung einer Eichkurve nicht zweckmäßig erschien.

#### Formaldehyd-Bestimmungen an Ligninpräparaten

In Abänderung des früheren Verfahrens wird das Dimedon in 1–2 ccm Methanol warm gelöst und dem formaldehydhaltigen Destillat (500–700 ccm) zugegeben. Die Mischung bleibt 12 Stdn. bei 20° und 24 Stdn. bei 3° stehen, der Niederschlag wird abgesaugt, mit 50 ccm Wasser gewaschen und 1–2 Stdn. bei 90–100° getrocknet. Die Filtrate werden gemessen und bei der Ausrechnung einer Löslichkeitskorrektur<sup>20)</sup> berücksichtigt. Bei Vergleichsbestimmungen mit Polyoxymethylen wurden gute Ergebnisse erzielt. Der Schmelzpunkt der Niederschläge wurde geprüft.

#### Apparatur zur Abspaltung des Formaldehyds

Die Destillation in 28-proz. Schwefelsäure<sup>21)</sup> dauert viele Stunden. Um die Konzentration selbsttätig gleich zu halten, wurde der abgebildete Apparat verwendet (s. d. Abbild.).



Abbild. Apparatur zur Formaldehyd-Abspaltung

Durch das isolierte Steigrohr werden die Dämpfe in den absteigenden Kühler geleitet. Das Kondensat tropft in einen Kolben, der, durch ein Glasrohr geführt, in einem Gefäß mit dest. Wasser schwimmt. Durch ein Verbindungsrohr zum Siedekolben wird der Überlauf in diesen geführt.

Der mikrochemischen Abteilung (Hrn. Dr. A. Götz) danken wir für die Ausführung der Mikroanalysen.

<sup>20)</sup> D. Vorländer, Ztschr. analyt. Chem. 77, 321 [1929].

<sup>21)</sup> P. B. Sarkar, Journ. Indian Chem. Soc. 11, 692 [1934].