

geschah im Vakuum-Trockenschrank bei 70–80°. Die Zusammensetzung des Acetyl-lignins war:

CH ₃ .COOH.....	28.9	%
CH ₃ O	14.10	%

0.4299 g Acetyl-lignin verbrauchten $\frac{250}{200} \times 15.5$ ccm 0.1069-n. NaOH,

0.1505 g Acetyl-lignin lieferten 0.1609 g Jodsilber.

Rückstand: CH ₃ .COOH	25.8	%
CH ₃ O.....	1.38	%
Xylan	20.6	%

0.4960 g Rückstand verbrauchten $\frac{250}{200} \times 15.96$ ccm 0.1069-n. NaOH,

0.1681 g Rückstand lieferten 0.0176 g Jodsilber,

1.7484 g Rückstand lieferten 0.2477 g Phloroglucid.

Isolierung der Cellulose nach Cross und Bevan:

2.7584 g Acetyl-holz (CH₃.COOH:32.7%) wurden 5-mal chloriert und mit Natriumsulfit behandelt. Der Rückstand war schneeweiß und wog 1.8519 g = 67.2% des Anfangsgewichtes.

CH ₃ .COOH.....	29.1	%
Xylan	15.8	%

0.6993 g Substanz verbrauchten $\frac{250}{200} \times 25.30$ ccm 0.1069-n. NaOH,

1.0273 g Substanz lieferten 0.1943 g Phloroglucid.

Für die Acetyl-Bestimmung eignete sich am besten eine kalte Verseifung mit 50-vol.-proz. Schwefelsäure nach Ost¹⁶⁾ mit folgender Abänderung: Nach 12-stdg. Stehen in der Kälte wurde auf 2 $\frac{1}{2}$ -proz. Säure verdünnt, 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und nach Filtrieren ein Teil im Vakuum destilliert. Das Destillat wurde mit n_{10}^20 -Natrour-lauge und Phenol-phthalein titriert. Sämtliche Werte beziehen sich auf Essigsäure, der entsprechende Acetylgehalt errechnet sich durch Multiplizieren mit 0.717.

242. Anton von Wacek: Über Methylierung von Buchenholz und Spaltung des Methyl-buchenholzes.

[Aus d. Institut für chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule in Wien.]
(Eingegangen am 14. Juni 1928.)

Das Holz, bzw. einzelne Gruppen des Holzes, in Reaktion zu bringen, war mehrfach Gegenstand von Untersuchungen¹⁾. Bei einer Substituierung des Holzes kam es auf eine möglichst schonungsvolle Methode, bei einer Spaltung des substituierten Holzes kam es vor allem darauf an, daß die eingeführten Gruppen genügend widerstandsfähig sind, um bei dieser Operation nicht wieder eliminiert zu werden. Diese Eigenschaft ließ sich am ehesten von Äthern erwarten. Da sich außerdem Holz unter sehr milden Bedingungen schon in der Kälte erschöpfend methylieren läßt, ohne sich äußerlich wesentlich zu verändern (es wird nur heller), so wurde dieser Weg eingeschlagen.

¹⁶⁾ Ost, Ztschr. angew. Chem. 25, 1469 [1912].

¹⁾ Siehe Literatur-Übersicht in der voranstehenden Arbeit.

Die Methylierung von Holz wurde von Ungar²⁾ (mit Diazo-methan) und später von Urban³⁾ (mit Dimethylsulfat) untersucht. Letzterer führte auch eine Spaltung seines Methyl-fichtenholzes durch, doch ist zu vermuten, daß bei der verwendeten gewaltsamen Methode (Behandlung mit Phosphorsäure + konz. Salzsäure), bei der der Cellulose-Anteil überhaupt zerstört wird, auch der Lignin-Anteil in Mitleidenschaft gezogen wird. Aus diesem Grunde wurde die Spaltung analog den Spaltungsversuchen von Friedrich⁴⁾ vorgenommen, da dadurch eine Gewinnung beider Hauptkomponenten des Holzes möglich ist und Produkte erhalten werden, die den genuinen möglichst nahe kommen.

Als Ausgangsmaterial wurde feingesiebtetes Buchenholz-Mehl gewählt, das nach Friedrich⁴⁾ und Mitarbeitern entharzt und entgummiert wurde, um nicht diese leicht entfernbaren Beimengungen mitzumethylieren. Die Methylierung ergab ein Produkt, das wesentlich heller als das Ausgangsmaterial war, diesem aber sonst vollkommen gleich. Nach 5—7-maliger Methylierung wurde ein Methoxyl-Gehalt von maximal 39—39.4% erreicht. Dieses erschöpfend methylierte Material verändert sich, wie schon Urban bei seinem Methyl-fichtenholz beobachtete, in den Lösungsmitteln der Methyl-cellulose und des Lignins nicht, es quillt nicht und ist kaum spurenweise löslich.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich, wenn man das Methyl-buchenholz einer kalten Hydrolyse mit 17-proz. Salzsäure nach Friedrich unterwirft, in welchem Falle nicht wie bei diesem Cellulose und Primärlignin, sondern Methyläther der Cellulose und Methyl-lignin zu erwarten waren.

Kocht man das hydrolysierte Produkt nach der Hydrolyse mit Alkohol am Rückflußkühler, so gehen 70—77% in Lösung, der Rest ist vor dem Trocknen eine stark gequollene, gelatinöse Masse. Aus der alkohol. Lösung fallen mit Wasser über 28% wieder aus, der Rest verbleibt zum Teil in Lösung, zum Teil flockt er beim Erhitzen in weißen Flocken aus, die beim Abkühlen wieder in Lösung gehen (Eigenschaft von Methyläthern der Cellulose).

Der durch Wasser ausgefällte Anteil hat einen Methoxyl-Gehalt von 36—38%, der wesentlich höher ist, als der Methoxyl-Wert eines erschöpfend nachmethylierten, isolierten Lignins, so daß vermutlich Cellulose-äther mitausfallen und eine Trennung so nicht zu erreichen ist. Auch ist beim Kochen mit Alkohol nach der Hydrolyse ein Eintritt von Äthoxygruppen in den Lignin-Anteil zu erwarten⁵⁾, so daß nach diesen Ergebnissen das Kochen in Alkohol aufgegeben wurde.

Die durch Erwärmung der Lösung ausgeflockten Anteile wurden gereinigt und getrocknet und geben dann ein weißes Pulver vom Methoxyl-Gehalt 42.7—43% (Trimethyl-cellulose 45.6%). Dieser Wert kommt dem Wert der Trimethyl-cellulose sehr nahe, besonders aber den Werten für erschöpfend methylierte Cellulose, bei welcher der theoretische Wert auch nur sehr schwer zu erreichen ist⁶⁾.

²⁾ Beiträge zur Kenntnis der verholzten Faser, Dissertat., Zürich 1914.

³⁾ Cellulose-Chemie **7**, 73.

⁴⁾ Monatsh. Chem. **46**, 31 ff., 597 ff.; Ztschr. physiol. Chem. **168**, 50—67.

⁵⁾ Hägglund und Rosenquist, Cellulose-Chemie **8**, 35 (Ref.).

⁶⁾ Irvine und Hirst, Journ. chem. Soc. London **123**, 529: 42—43% OCH₃, Denham, Journ. chem. Soc. London **119/20**: 44.5% OCH₃, Urban, Cellulose-Chemie **7**, 76: 44.7% OCH₃.

Urban³⁾ und auch Heß und Pichlmayer⁷⁾ geben an, daß ihre Trimethyl-cellulose in Aceton unlöslich ist. Es wurde daher die Kochung des Methyl-holzes mit Aceton versucht, in dem der Lignin-Anteil löslich sein mußte. Hierbei erhält man einen sehr hellen, gar nicht gequollenen Rückstand in einer Menge von 64—66 %.

Der aus der Aceton-Lösung mit Wasser ausgefällte Anteil hat einen Methoxylgehalt von 26.48 %. In der Lösung verbleiben nur ganz geringe Anteile (inkl. Verlusten 3.9 %). Auf diesem Wege scheint also eine Trennung der Bestandteile Methyl-lignin und Methyl-cellulose durchführbar zu sein, ohne eine der beiden Komponenten zerstören zu müssen.

Vom Rückstand lassen sich durch 5-malige Extraktion mit eiskaltem Wasser 28 % in Lösung bringen (17.7 % des Ausgangsmaterials). Da nach Friedrich⁴⁾ eine 1-malige Hydrolyse des Holzes zur Isolierung des Lignins nicht ausreicht, wurde das mit kaltem Wasser extrahierte Material einer nochmaligen Hydrolyse unter den gleichen Bedingungen unterworfen und tatsächlich nochmals ein wasser-löslicher Anteil erhalten.

Der Methoxyl-Wert des nach der ersten Hydrolyse in Lösung gegangenen und durch Erhitzen ausgeflockten Anteils beträgt 40.3—41.5 %, des nach der zweiten Hydrolyse ausgeflockten Anteils 40.65 %.

Der nach der Extraktion mit Wasser nach der ersten Hydrolyse verbleibende Rückstand ist nach dem Trocknen zu 33 % in Chloroform löslich (23.95 % des Cellulose-Anteils, 15.05 % des Ausgangsmaterials). Der gereinigte, chloroform-lösliche Anteil hat einen Methoxylgehalt von 40.71 %, also denselben Methoxyl-Gehalt wie der wasser-lösliche Anteil.

Die bei den verschiedenen Versuchen gefundenen Methoxyl-Werte der Cellulose-äther von 40.3—43.2 % entsprechen einer Trimethyl-cellulose, die 41—18.8 % Dimethyl-cellulose beigemischt sind. Die niedriger methylierten Beimengungen sind bei der Berechnung als Dimethyl-cellulose angenommen, was nach den Ergebnissen von K. Freudenberg und F. Braun⁸⁾ bei der Methylierung von Cellulose zutreffen dürfte.

Die isolierten Cellulose-methyläther enthalten jedenfalls in allen Fällen mehr Tri- als Dimethyl-cellulose (rund 60—80% Trimethyl-cellulose). Da diese Trimethyl-cellulose vor der Hydrolyse nicht in Lösung geht, also irgendwie gebunden sein muß, so läßt sich daraus schließen, daß zumindest dieser Teil der Cellulose nicht mit einer ihrer 3 Hydroxylgruppen im Holz gebunden ist. Auch bei Annahme einer nicht einheitlichen Bindung der Cellulose im Holz bleibt also die Tatsache bestehen, daß ein Teil der Cellulose nicht mit einer oder mehreren ihrer 3 Hydroxylgruppen, sondern anders — ob valenzchemisch oder nicht, mag dahingestellt bleiben — gebunden ist.

Die bisherige Aufarbeitung des Methyl-holzes ergibt also folgendes Bild:

Nach einer Hydrolyse:

Aceton-löslicher (Lignin-)Anteil	32—37 %	(26.5 % OCH ₃)
Aceton-unlöslicher, wasser-löslicher Anteil	17.7 %	} (40—41.5 % OCH ₃)
„ chloroform-löslicher Anteil	15 %	
Rest	30.3 %	

Ob durch Behandlung des chloroform-löslichen Anteils der Cellulose-äther mit verd. Salzsäure dieser in eine wasser-lösliche Form umgewandelt werden kann, was vielleicht manche Widersprüche in der Literatur über die Löslichkeits-Verhältnisse der Trimethyl-cellulose einer Klärung zuführen könnte, wird noch untersucht.

³⁾ A. 450, 35.

⁸⁾ A. 460, 289 [1928].

In weiteren Mitteilungen wird über die Abbau-Ergebnisse der Cellulose-äther nach Irvine und Hirst⁹⁾ und über die Aufarbeitung der verbliebenen Restsubstanz, die, wie schon erwähnt, sich durch eine zweite Hydrolyse weiter zerlegen läßt, sowie über die Untersuchung des Lignin-Anteils berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Ausgangsmaterial.

Feingesiebtes Buchenholz-Mehl wird nach Friedrich⁴⁾ entharzt und entgummiert. Das luft-trockne Material hat im Durchschnitt einen Wassergehalt von 6.4% (bei 105–108° getrocknet) und einen Methoxyl-Gehalt von 6% (Aschen-Gehalt nicht berücksichtigt).

0.2364, 0.1845 g Sbst.: 0.1067, 0.0845 g AgJ (nach Zeisel); gef. 5.96, 6.05% OCH₃.

Methylierung.

Die Methylierung des Ausgangsmaterials wurde nach Urban³⁾ in der Kälte durchgeführt, doch ist es am besten, eine Temperatur von 25–30° einzuhalten, da unterhalb dieser die Verseifung so langsam geht, daß auch bei ganz langsamen Zutropfen manchmal ein plötzliches Überschäumen des sich ansammelnden Dimethylsulfats eintritt.

Anzahl der Methylierungen....	0	1	2	3	4	5	6	7	
1. Charge	6.0	22.79	—	—	—	37.78	37.73	—	OCH ₃
2. „	6.0	—	—	36.91	38.72	39.40	—	—	„
3. „	6.0	—	—	—	—	38.18	—	39.02	„

Hydrolyse.

Das Methyl-holz wurde nach Friedrich⁴⁾ in der Kälte mit 17-proz. Salzsäure (n g Methyl-holz + n ccm Säure) hydrolysiert. Nach Verreiben des Holzes mit der Säure wird es 48 Stdn. sich selbst überlassen und dann mit der 10–20-fachen Menge Alkohol bzw. Aceton 8–10 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der Aceton-Auszug wird durch einen Glasfiltertiegel filtriert, der Rückstand mit heißem Aceton gewaschen und dann im Vakuum bei 70° getrocknet.

I. 4 g Methyl-holz	2.6335 g = 65.84% Rückstand
II. 20 g „	12.85 g = 64.25% „
III. 19.9817 g „	12.5634 g = 62.87% „

Der Alkohol-Auszug läßt sich wegen des gequollenen, gelatinösen Rückstandes nicht durch einen Glasfiltertiegel filtrieren, sondern mußte durch ein gewogenes Faltenfilter filtriert und auf diesem getrocknet werden. Wegen der unangenehmen Beschaffenheit des Rückstandes sind die Resultate hier schwankender.

I. 3 g Methyl-holz	0.6898 g = 22.99% Rückstand
II. 4 g „	1.1803 g = 29.5% „
III. 5 g „	1.65 g = 32.24% „

Aufarbeitung der Lösung (Lignin-Anteil).

Mit Wasser fällt aus der Aceton-Lösung ein brauner Niederschlag aus: 4 g Methyl-holz: 1.2105 g, mit Wasser ausgefällt = 30.26%. 0.1189 g Sbst.: 0.2383 g AgJ (nach Zeisel); gef. OCH₃ 26.48%.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 529 [1923].

Aus der alkohol. Lösung fällt mit Wasser ein sehr heller Niederschlag aus:

II.	4 g Methyl-holz:	1.1364 g,	mit Wasser gefällt =	28.41 %
III.	5 g	1.3796 g,	„ „ „	= 27.59 %
	0.1109 g Subst.	0.3204 g AgJ (nach Zeisel);	gef. OCH ₃	38.17 %
	0.2387 g	0.6862 g AgJ („ „);	„ „	37.98 %

Aufarbeitung des Rückstandes (Cellulose-Anteil).

Der Rückstand der Aceton-Kochung wird 5-mal mit je der 20—30-fachen Menge eiskalten Wassers extrahiert. Bei den letzten 3 Extraktionen gehen nur mehr geringe Mengen in Lösung.

Aus 2.5634 g Substanz I. extrahierbar 3.5358 g = 28.15 % (17.7 % des Ausgangsmaterials).

Die ganz klare, wäßrige Lösung wird zum Sieden erhitzt und der sich ausscheidende, rein weiße, flockige Niederschlag auf einem Faltenfilter gesammelt, noch im feuchten Zustande in eine Schale übertragen und bei 70° im Vakuum getrocknet. Wurde nach der Hydrolyse mit Alkohol gekocht, so geht ein Großteil der Cellulose-äther in Lösung und fällt zum Teil aus der Mutterlauge der Lignin-Fällung beim Kochen aus. Die weitere Behandlung ist wie oben. Die Niederschläge können durch nochmaliges Lösen in kaltem Wasser und neuerliches Ausflocken gereinigt werden.

	% OCH ₃	Entspricht einem Gemisch von		Nach der Hydrolyse
		% Tri-	% Di-	gekocht mit
		methyl-cellulose		
I.	43.16	81.17	18.83	Alkohol
II.	42.70	77.62	22.38	„
III.	40.89	63.66	36.34	Aceton
IV.	41.55	68.75	31.25	„
V.	40.28	58.95	41.05	„
VI.	40.65	61.80	38.20	„

Unter VI ist die Methoxyl-Zahl für einen Äther angegeben, der nach einer zweiten Hydrolyse des Rückstandes mit Wasser extrahiert wurde.

Die aus der Mutterlauge der alkohol. Lösung gefällten Cellulose-äther haben, wie zu ersehen, einen etwas höheren Methoxyl-Wert.

Weiterverarbeitung des mit kaltem Wasser erschöpfend extrahierten Rückstandes.

Der getrocknete Rückstand wird mit der 10—15-fachen Menge Chloroform versetzt und gut verrieben. Es bildet sich eine viscose Lösung, die mit ungelösten, sehr stark gequollenen Teilen durchsetzt ist. Eine Filtration der Lösung ist, wie vielfache Versuche zeigten, nicht möglich. Man verdünnt daher die Lösung mit Benzol, um das spezif. Gewicht so weit herabzusetzen, daß auf der Zentrifuge sich die ungelösten Teile zu Boden setzen, und zentrifugiert. Die obenstehende, klare Flüssigkeit wird abgossen und filtriert. Der Rückstand wird neuerlich mit Chloroform + Benzol aufgenommen und dies so oft wiederholt, bis die klare Lösung nach Wegkochen des Lösungsmittels in heißem Wasser keine oder nur mehr geringe Abscheidung zeigt (nach ca. 7 Malen zu erreichen). Die vereinigten, filtrierten Lösungen werden in Wasser gegossen und mit Wasserdampf die Lösungsmittel abgetrieben, wodurch man die ausfallenden Cellulose-äther in gut filtrierbaren, fast weißen Flocken erhält. Der auf die gleiche Art von den Lösungsmittel-Resten befreite Rückstand ist dunkler als der gesamte, nach der ersten Hydrolyse

erhaltene Cellulose-Anteil, zeigt noch die Struktur des Holzes und dürfte zum größten Teil nicht hydrolysiertes Methyl-holz sein.

Von 5.9252 g Sbst. in Chloroform gelöst 1.9743 g (33.3 %) = 23.95 % des Cellulose-Anteils und 15 % des Ausgangsmaterials (Methyl-holz).

Eine Methoxyl-Bestimmung des chloroform-löslichen Anteils ergab 40.71 % OCH_3 .
0.1248 g Sbst.: 0.3846 g AgJ (nach Zeisel); gef. 40.71 % OCH_3 .

Hrn. Prof. Dr. Hermann Suida und der Bosnischen Holzverkohlungs-A.-G. bin ich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

243. Zoltán Földi: Einführung der Benzylgruppe in den Benzolkern mit Hilfe von Sulfonsäure-estern.

(Eingegangen am 8. Juni 1928.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde von mir gezeigt, daß die Sulfonsäure-ester beim Erwärmen in Sulfonsäuren und ein zweiwertiges Radikal zerfallen, welch letzteres sich unter dem Einfluß der Sulfonsäure entweder in ein Olefin oder in hochmolekulare, harzige Stoffe umwandelt. So zerfällt z. B. der Benzol-sulfonsäure-benzylester in Benzol-sulfonsäure und in die Benzylidengruppe, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}<$, die sich, je nach den Versuchs-Bedingungen, zu phenylierten Cycloparaffinen oder durch weitergehende Polymerisation der letzteren zu einem hochmolekularen, amorphen Pulver kondensiert.

Um diese Kondensation der Benzylidengruppe auf niedriger Stufe festzuhalten, versuchte ich nun, den Zerfall des Sulfonsäure-benzylesters in Lösungsmitteln zu verwirklichen. Bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel erhielt ich an Stelle des erwarteten Benzyliden-Körpers Diphenyl-methan in guter Ausbeute. Über eine analoge Erscheinung, die Allylierung des Benzolkerns mittels des Sulfonsäure-esters, wurde von mir gelegentlich meiner früheren Arbeiten über die Zersetzung des Benzol-sulfonsäure-allylesters schon berichtet: der Allylester reagiert mit Xylol unter Entstehung von ungesättigten, nicht näher untersuchten Körpern.

Für die Verfolgung dieser — augenscheinlich einer allgemeineren Anwendung fähigen — neuen Reaktion schien mir jedoch der Benzylester geeigneter als der Allylester, da letzterer wegen seiner Doppelbindung die Möglichkeit zu weiteren Reaktionen bietet, die den zu untersuchenden Vorgang verschleiern. Die Umsetzung des Sulfonsäure-benzylesters wurde mit Repräsentanten verschiedener Körperklassen durchgeführt: mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenol-äthern, Carbonsäure-estern und Aldehyden. Die untersuchten Körper reagierten mit dem Benzylester — mit wenigen Ausnahmen — unter Entstehung von im Kern benzylierten Abkömmlingen. Im Kern bereits befindliche Substituenten positiver Natur (Alkyl, Alkoxy usw.) dirigieren die eintretende Benzylgruppe in die *o*- und (vorwiegend) *p*-Stellung. Neben den Monoderivaten entstehen immer auch Diderivate, allerdings nur in untergeordneter Menge. Deshalb ist es zweckmäßig, die zu benzylierende Substanz in großem Überschuß zu verwenden; man verfährt am besten so, daß man den Benzylester mit der 2- bis

¹⁾ B. 60, 656 [1927].